

DIE DIAZO- VERBINDUNGEN

VON

DR. A. HANTZSCH UND **DR. G. REDDELIEN**

O. PROFESSOR
AN DER UNIVERSITÄT LEIPZIG

A. O. PROFESSOR
AN DER UNIVERSITÄT LEIPZIG



BERLIN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1921

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung
in fremde Sprachen, vorbehalten.

Copyright 1921 by Julius Springer in Berlin.

Vorwort.

Der Inhalt der vorliegenden Schrift lehnt sich an das im Jahre 1902 erschienene Büchlein von A. Hantzsch „Die Diazoverbindungen“ (Stuttgart, Verlag von Ferd. Enke) an. Die damals noch vielfach befehdeten Ansichten von Hantzsch über die Isomerie und Stereochemie der aromatischen Diazoverbindungen haben sich im Laufe der Zeit durch zahlreiche experimentelle Untersuchungen bestätigt und befestigt. In neuerer Zeit sind die aliphatischen Diazoverbindungen von verschiedenen Forschern sehr eingehend bearbeitet worden, und so ist auch dieses anfangs ziemlich verworrene Gebiet weitgehend aufgeklärt. Es schien demnach an der Zeit zu sein, die ganze Diazochemie einheitlich und übersichtlich zusammenzufassen, wobei Wert auf möglichste Kürze in der Darstellung gelegt wurde. Der Text der vorliegenden Schrift ist vom Unterzeichneten verfaßt, nach gemeinsamer Beratung mit Herrn Geheimrat Hantzsch, welcher auch den fertigen Schriftsatz überprüft hat. Auf Wiedergabe der seiner Zeit sehr ausgedehnten Polemik wurde größtenteils verzichtet und möglichst das Tatsächliche in den Vordergrund gestellt. Die Literatur ist bis zum April 1921 berücksichtigt. Herrn Prof. Staudinger in Zürich bin ich für die Überlassung zahlreicher Sonderabdrucke und Dissertationen zu besonderem Dank verpflichtet.

Leipzig, Mai 1921.

G. Reddelien.

Inhaltsverzeichnis.

Die Diazoverbindungen	1
Einleitung	1
Übersicht über die Diazoverbindungen	1
Historisches	4
A. Diazokörper der Benzolreihe	20
I. Diazoniumsalze	20
II. Diazoverbindungen $\text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{R}$	27
a) Isomere Diazoverbindungen	28
b) Stereoisomerie der Diazokörper	35
c) Konfigurationsbestimmung der stereoisomeren Diazokörper	37
d) Bildungsweise stereoisomerer Diazokörper	41
III. Diazohydrate und primäre Nitrosamine	44
IV. Übergänge zwischen Diazonium, Syn- und Antidiazoverbindungen	47
a) Beziehungen zwischen Diazonium- und Syndiazoverbindungen	47
b) Beziehungen zwischen Syn- und Antidiazoverbindungen	53
c) Einfluß der Kohlenwasserstoffradikale auf die Konstitution und Konfiguration der Diazokörper	53
V. Diazokörper ohne Isomerie	55
a) Sauerstoffverbindungen der Diazokörper	56
b) Schwefelverbindungen der Diazokörper	62
c) Stickstoffverbindungen der Diazokörper	64
d) Kohlenstoffverbindungen der Diazokörper	70
1. Azokörper der Benzolreihe und Azofarbstoffe	71
2. Bildung von Azofarbstoffen aus Diazokörpern (Kuppelung)	74
VI. Spaltungen der Diazokörper	78
B. Nicht der Benzolreihe zugehörige Diazokörper	85
I. Offene Diazokörper der Fettreihe	86
II. Azoverbindungen der Fettreihe	90
III. Ringförmige Diazokörper $\text{R}_2\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{N} \\ \parallel \\ \diagdown \text{N} \end{smallmatrix}$	92
a) Darstellung, Eigenschaften, Reaktionen	92
b) Konstitution der aliphatischen Diazoverbindungen	107
c) Azide der Fettreihe	112
C. Anorganische Diazoverbindungen	114
Sachregister	117

Die Diazoverbindungen.

Einleitung.

Diazoverbindungen im weitesten Sinne des Wortes sind Körper mit zwei mehrfach gebundenen Stickstoffatomen, die einerseits von dem einfachsten, meistens ringförmig geschriebenen

Diazomethan $\text{CH}_2 \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \parallel \\ \diagdown \text{N} \end{array}$ begrenzt werden und andererseits, ver-

mittelst der größten und wichtigsten Gruppe der offenen Diazobenzolverbindungen $\text{Ar} \cdot \text{N}_2\text{X}$ (Ar = aromatisches Radikal) in die echten Azokörper $\text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{R}$ vom Typus des Azobenzols ohne scharfe Grenze übergehen.

Die Nomenklatur dieser vielgestaltigen Körpergruppe sollte eigentlich ihrer verschiedenen Konstitution möglichst genau Ausdruck verleihen. Deshalb können als wirkliche „Diazoverbindungen“ streng genommen nur die Verbindungen vom Typus des Diazomethans gelten, in denen zwei Wasserstoffatome durch zwei Stickstoffatome ersetzt sind. Die salzähnlichen Verbindungen

vom Ammoniumtypus $\begin{array}{c} \text{Ar} \\ \diagdown \\ \text{N} \equiv \end{array} \text{N} \cdot \text{X}$ werden Diazoniumverbindungen

genannt; alle übrigen Gruppen vom Typus $\text{Ar} \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{X}$ wären rationell als Azokörper zu bezeichnen. Doch ist es allgemein üblich geworden; den Namen Azokörper nur solchen Substanzen beizulegen, bei denen die Stickstoffatome mit zwei Kohlenstoffatomen $\text{C}-\text{N} = \text{N}-\text{C}$ verbunden sind. Sind die Stickstoffatome nur einerseits mit einem Kohlenstoffatom, andererseits mit irgendeinem anderen Element verknüpft, so pflegt man von Diazokörpern zu reden. Diese Bezeichnung ist hier beibehalten.

Übersicht über die Diazoverbindungen.

Teilt man die Diazokörper in erster Linie nach ihrer empirischen Zusammensetzung und erst in zweiter Linie nach ihrem Verhalten ein, so kann man unterscheiden:

A. Offene Diazokörper von der Form $R \cdot N_2X$.

Vorwiegend Benzolderivate $Ar \cdot N_2X$ (Ar = aromatisches Radikal); seltener Derivate heterocyclischer Ringe; noch seltener der aliphatischen Reihe oder den anorganischen Verbindungen zugehörig.

Die Diazobenzolderivate gliedern sich in:

I. Halogenverbindungen.

1. Diazohaloide ArN_2X , ($X = F, Cl, Br, J$).
2. Diazotrihaloide ArN_2X_3 , ($X = Cl, Br, J$).

II. Sauerstoffverbindungen.

3. Diazosalze von Sauerstoffsäuren $ArN_2 \cdot OX$.
4. Diazohydrate (Azohydrate) ArN_2OH (und Pseudodiazohydrate oder primäre Nitrosamine).
5. Diazotate (Azotate) $ArN_2 \cdot OMe$.
6. Diazooxyde (Azooxyde) $(ArN_2)_2O$.
7. Diazoäther (Azoäther) $ArN_2 \cdot OAlk$.
8. Sogenannte Diazophenole (eigentlich unter B. gehörig).

III. Schwefelverbindungen.

9. Diazo(Azo-)Sulphydrate, Sulfide, Polysulfide u. a. $ArN_2 \cdot SH$, $(ArN_2)_2S$, $(ArN_2)_2S_2$ u. a.
10. Diazosulfonsäuren (Azosulfonsäuren) und deren Salze $ArN_2 \cdot SO_3H(Me)$.
11. Diazosulfone (Azosulfone) $ArN_2 \cdot SO_2Ar$.
12. Diazorhodanide $ArN_2 \cdot SCN$.

IV. Stickstoffverbindungen.

13. Diazoaminoverbindungen (Benzol-Azoamide) $ArN_2 \cdot NH_2$; $ArN_2 \cdot NHR$; $ArN_2 \cdot NR_1R_2$.
14. Diazoxyaminoverbindungen $ArN_2 \cdot N(OH) \cdot Ar$.
15. Diazohydrazide $ArN_2 \cdot N(NH_2)Ar$.
16. Bisdiazoaminoverbindungen $ArN_2 \cdot NH \cdot N_2Ar$; $ArN_2 \cdot NR \cdot N_2Ar$.
17. Oktazone $ArN_2 \cdot NAr \cdot N_2 \cdot NAr \cdot N_2Ar$.

V. Kohlenstoffverbindungen; eigentliche Azokörper.

18. Diazocyanide (Azocyanide) $ArN_2 \cdot CN$.
19. Diazo-(Azo-)Carbonsäurederivate $ArN_2 \cdot COOMe$, $ArN_2 \cdot CONH_2$ usw.

20. Azoketone $\text{ArN}_2 \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$ und sogenannte gemischte Azokörper $\text{ArN}_2 \cdot \text{Alk}$.
 21. Azobenzolderivate $\text{Ar} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Ar}$.

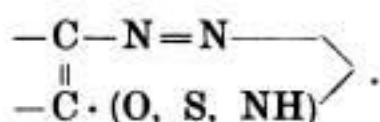
B. Ringförmige Diazokörper von der Form $\text{R}_2\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{N} \\ \parallel \\ \diagdown \text{N} \end{smallmatrix}$, vorwiegend der aliphatischen Reihe zugehörig.

I. Mit dreigliedrigen Ringen.

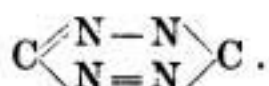
1. Diazomethanderivate $\text{RCH} \begin{smallmatrix} \diagup \text{N} \\ \parallel \\ \diagdown \text{N} \end{smallmatrix}$ (fette Diazokörper und Diazophenole).
 2. Sogenannte Diazoimide (Azide) $\text{RN} \begin{smallmatrix} \diagup \text{N} \\ \parallel \\ \diagdown \text{N} \end{smallmatrix}$.

II. Mit mehrgliedrigen Ringen.

3. Mit Fünfringen. Innere Diazoanhydride von der Form



4. Mit Sechsringen. Bisdiazoverbindungen von der Form

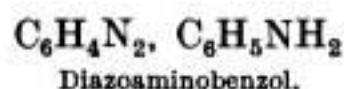


Die Konstitution der aliphatischen Diazokörper der Gruppe B ist von jeher durch die obigen Ringformeln ausgedrückt worden. Neuerdings sind Formeln mit fünfwertigem Stickstoff dafür in Betracht gezogen $\text{R}_2\text{C} = \text{N} \equiv \text{N}$, ohne daß diese aber bis jetzt die Ringformeln hätten verdrängen können. Die Ansichten über die Konstitution der aromatischen Diazokörper sind, entsprechend der sehr mannigfaltigen Funktion des Diazobenzols als Base, Säure und indifferenten Komplex, sehr stark variiert und ebenso lebhaft diskutiert worden. Man kann jetzt sagen, daß in den Diazobenzolverbindungen ArN_2X , je nach der verschiedenen Konstitution und Konfiguration des anorganischen Komplexes N_2X , folgende Klassen zu unterscheiden sind, deren Existenz vorwiegend durch den chemischen Charakter der variablen Gruppe X bedingt wird.

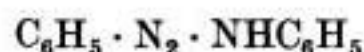
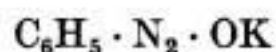
- I. Verbindungen von der Strukturformel $\text{Ar} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}} \cdot \text{X}$; Diazoniumsalze vom Charakter der Ammoniumsalze.
- II. Verbindungen von der Strukturformel $\text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{X}$; Diazoverbindungen von azoähnlichem Charakter; eigentlich rationeller direkt als Azoverbindungen zu bezeichnen. Bisweilen in zwei Stereoisomeren bestehend.
1. Verbindungen von der Stereoformel $\text{Ar} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}} \cdot \text{X}$; Syndiazokörper (sogenannte normale Diazokörper). Primäre, labile Formen.
 2. Verbindungen von der Stereoformel $\text{Ar} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}} \cdot \text{X}$; Antidiazokörper (sogenannte Isodiazokörper der Benzolreihe). Sekundäre, stabile Formen.

Historisches.

Die Diazokörper sind als Produkte der Einwirkung von salpetriger Säure auf Aminoverbindungen der Benzolreihe von Peter Griess¹⁾ entdeckt worden. Derselbe lehrte bereits Diazoverbindungen sowohl mit Säuren als auch mit starken Basen, endlich auch mit indifferenten Stoffen (z. B. Diazoaminokörper) kennen; er faßte alle diese Gruppen als Verbindungen des Diazobenzols $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2$ auf, also eines Benzols, in dem zwei Wasserstoffatome durch zwei Stickstoffatome ersetzt sind, und formulierte dementsprechend folgendermaßen:



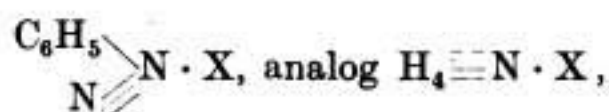
Diese dualistische Auffassung der Diazoverbindungen wich jedoch bald einer anderen. Kekulé²⁾ bewies, daß dieselben nicht nur vier, sondern noch fünf substituierbare, am Benzolrest haftende Wasserstoffatome besitzen, und ersetzte danach die obigen Formeln durch die folgenden:



¹⁾ Ann. **113**, 201 (1860), **117**, 1 (1861); **121**, 257 (1862); **137**, 39 (1866).

²⁾ Zeitschr. f. Ch. N. F. **2**, 308 (1866); Lehrbuch d. org. Ch. II, 715 (1866).

Ferner wurde zuerst von Blomstrand¹⁾, sodann von Strecker²⁾ und von Erlenmeyer³⁾ auf die Analogie zwischen den Säuresalzen des Diazobenzols und den Ammoniumsalzen hingewiesen und deshalb diesen Diazobenzolsalzen bereits eine Formel mit fünfwertigem Stickstoff erteilt:



während andererseits Kekulé, basierend auf dem leichten Übergang der Diazoverbindungen in echte Azokörper (Azofarbstoffe) mit der Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{C}$, für alle Diazoverbindungen die azoähnliche Formel $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{R}$ annahm. Obwohl nun die drei obengenannten Forscher die Ammonium- (jetzige Diazonium-)Formel ausdrücklich nur für die Säuresalze in Anspruch nahmen, gelangte doch die Azoformel auf Grund der oben erwähnten und anderer rein chemischer Reaktionen, besonders der von E. Fischer⁴⁾ entdeckten Reduzierbarkeit der Diazosalze zu Hydrazinen: $\text{ArN}_2\text{X} \rightarrow \text{Ar} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ zur fast unumschränkten Herrschaft. Diese Erscheinung ist für den damaligen Standpunkt charakteristisch. Das Bestreben, die chemischen Umsetzungen möglichst einfach zu formulieren, verwandelte sich, teils bewußt, teils unbewußt, in das Prinzip, die dieser Bedingung am besten genügenden Konstitutionsformeln als richtig anzunehmen, gleichviel ob diese Formeln auch den Ausdruck des Allgemeinverhaltens gewissermaßen des „Typus“ darstellen. So geriet die Blomstrand'sche Formel vom Ammoniumtypus für die Analoga der Ammoniumsalze fast in Vergessenheit; so wurde sie z. B. für das Chlorid durch die Formel $\text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{Cl}$ ersetzt, obgleich dieselbe gar nicht die eines Salzes, sondern eines Phenylimidochlorstickstoffs ist. Man schien freiwillig darauf zu verzichten, die auffallendsten Eigenschaften des Diazobenzols, gleichzeitig als Base, als Säure und als indifferenten organischer Komplex zu fungieren, und seine eigentümlichen Spaltungen rationell zu erklären, und man begnügte sich, diese Umwandlungen durch empirische Formeln darzustellen.

¹⁾ Blomstrand, *Chemie der Jetztzeit* 272, 1869; *Ber.* 8, 51 (1875).

²⁾ *Ber.* 4, 786 (1871).

³⁾ *Ber.* 7, 1110 (1874).

⁴⁾ Vgl. *Ber.* 10, 1337 (1877).

Erst durch Auffindung von Isomerieerscheinungen trat auch die Diazochemie in eine neue Phase. Schraube¹⁾ entdeckte 1894 die Isomerie der Diazotate, indem er das „normale“ Griesssche Diazobenzolkalium $C_6H_5N_2OK$ in das beständigere, weniger reaktionsfähige, schwerer in Azofarbstoffe übergehende (kuppelnde) Isodiazobenzolkalium umlagerte. Da dasselbe durch Jodmethyl in Methylphenylnitrosamin $C_6H_5 \cdot NCH_3 \cdot NO$ übergeht, und da schon vorher v. Pechmann²⁾ aus Diazosalzen durch Benzoylchlorid in alkalischer Lösung benzoylierte Nitrosamine $Ar \cdot N(COC_6H_5) \cdot NO$ erhalten hatte, wurde das Isosalz auf Grund dieser rein chemischen Reaktionen als Phenylnitrosaminkalium $C_6H_5 \cdot NK \cdot NO$ angesehen. Bamberger³⁾, der kurz darauf das Isodiazonaphthalinsalz isolierte, schloß sich der Auffassung der Isodiazosalze als Nitrosaminsalze an.

Einen prinzipiell verschiedenen Standpunkt nahm Hantzsch⁴⁾ ein. In seiner Abhandlung „über Stereoisomerie bei Diazoverbindungen und die Natur der Isodiazokörper“ wurde betont, daß die Alkylierung als Methode zur Konstitutionsbestimmung unzuverlässig sei, und daß aus dem Gesamtverhalten der Isodiazotate nur die Tautomerie ihrer Wasserstoffverbindungen im Sinne der Formeln $Ar \cdot N : N \cdot OH$ und $Ar \cdot NH \cdot NO$, nicht aber der Beweis für eine dieser Formeln hervorginge; auch wurden gegen die Auffassung der isomeren Diazotate



Normales Diazotat



Isodiazotat

also gegen die Existenz „strukturisomerer Alkalisalze“ bzw. der daraus zu folgernden „strukturisomeren Ionen“ allgemeine Bedenken geltend gemacht. Gleichzeitig wurde eine neue Diazoisomerie durch Entdeckung zweier Reihen von diazosulfonsauren Salzen $Ar \cdot N_2 \cdot SO_3Me$ (und angeblich auch von Diazoaminkörpern, s. u.) aufgefunden; die eine Reihe umfaßt die primär gebildeten, labilen, direkt kuppelnden Formen, gleicht also den Normaldiazotaten; die andere Reihe umfaßt die sekundär (durch Umlagerung) erzeugten, stabilen, nicht kuppelnden Formen. Da keines dieser neuen Diazoisomeren auf den Nitrosamintypus

¹⁾ Ber. **27**, 514 (1894).

²⁾ Ber. **25**, 3505 (1892); **27**, 651 (1894).

³⁾ Ber. **27**, 679 (1894).

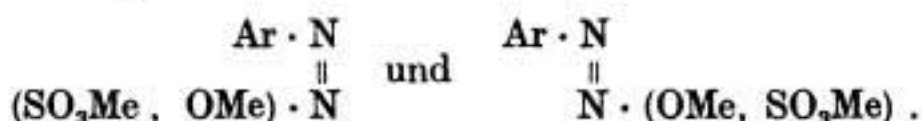
⁴⁾ Ber. **27**, 1702 (1894).

bezogen werden konnte, so waren nach Hantzsch auch die Isodiazotate nicht als Nitrosaminderivate zu formulieren.

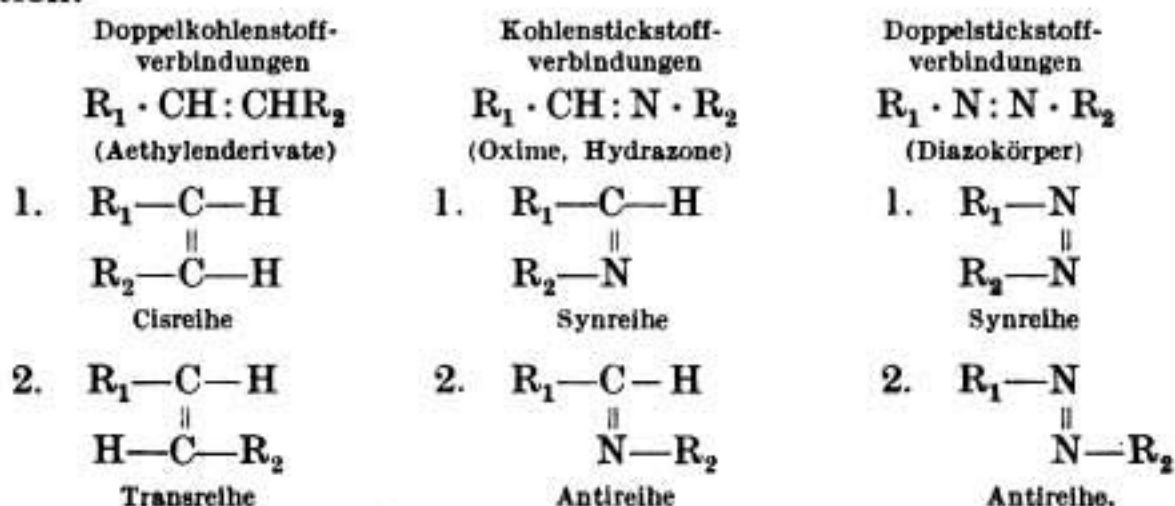
Dafür wurde von ihm auf die Analogie zwischen den Oximen bzw. den Oximsalzen und den isomeren Diazosalzen hingewiesen; letztere können aus ersteren durch Substitution von $(\text{CH})'''$ durch $(\text{N})'''$ abgeleitet werden:



Daraus wurde endlich geschlossen: Gleich wie die isomeren Oxime nach Hantzsch und A. Werner strukturidentisch und stereoisomer sind, so sind auch die isomeren Diazotate und Diazosulfonate strukturidentisch gemäß den Formeln $\text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot (\text{OMe}, \text{SO}_3\text{K})$, und stereoisomer gemäß den Formeln

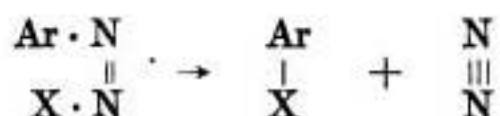


Die stereoisomeren Diazokörper bilden danach das dritte und letzte Glied der geometrisch isomeren Verbindungen mit Doppelbindung zweier mehrwertiger Kohlen- und Stickstoff-Atome, die sich auseinander durch wiederholte Substitution von $(\text{CH})'''$ durch N''' ableiten lassen; sie existieren danach in einer labileren Cis- oder Synkonfiguration und einer stabileren Trans- oder Antifiguration.



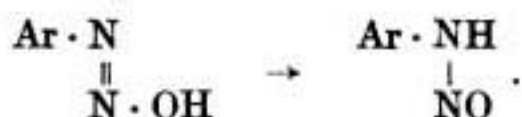
Die Konfiguration der isomeren Diazoverbindungen wurde nach demselben Prinzip wie die der beiden anderen Gruppen bestimmt. Die Synformen sind hiernach weniger symmetrisch als die Antiformen, sie sind von größerem Energiegehalt, also reaktionsfähiger (daher auch direkt kuppelnd); sie besitzen ferner die bei der typischen Diazospaltung $\text{Ar} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{X} \rightarrow \text{ArX} + \text{N}_2$

gemeinsam austretenden Gruppen Ar und X in Nachbarstellung; sie reagieren deshalb direkt bei dieser sterisch so zu formulierenden Zersetzung:



und können sich auch, bei geeigneter Natur der Substituenten Ar und X, direkt intramolekular anhydrieren.

Diese Eigenschaften wurden für die sogenannten normalen Diazoverbindungen in Anspruch genommen; sie wurden also als Syndiazokörper (Ciskörper) betrachtet. Der Mangel oder die geringere Neigung, die entsprechenden Reaktionen einzugehen, sind den Isodiazokörpern eigen, die deshalb als Antidiazokörper aufgefaßt wurden. Die Nitrosamine wurden nur für die tautomeren Nebenformen der Iso-(Anti-)Diazohydrate erklärt:



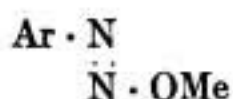
Diese Arbeit rief eine Gegenkritik Bambergers¹⁾ hervor; es wurde nachgewiesen, daß die angeblichen normalen Diazoaminokörper tatsächlich Bisdiazoaminokörper sind; es wurde ferner das Syndiazosulfonat $\text{Ar} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{SO}_3\text{K}$ auf Grund rein chemischer (Sulfit-) Reaktionen als Diazobenzolkaliumsulfid $\text{ArN}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{SO} \cdot \text{OK}$ gedeutet und damit die Parallele zwischen den beiden isomeren Gruppen ArN_2OK und $\text{ArN}_2\text{SO}_3\text{K}$ ebenso wie die Parallele zwischen isomeren Diazokörpern und isomeren Oximen nicht zugegeben, sondern die Annahme stereoisomerer Diazokörper als unbegründet zurückgewiesen. Dem entgegen wurde von Hantzsch²⁾ nachgewiesen, daß die letzterwähnte Sulfitformel nicht richtig sein konnte, da das labile Salz gleich dem stabilen in wässriger Lösung nur in zwei Ionen ArN_2SO_3 und K zerfällt, und daß das Ion ArN_2SO_3 gleich dem des stabilen Salzes farbig ist, also die Azostruktur $\text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{SO}_3$ besitzt; die angeblichen Sulfitreaktionen beweisen nur, daß das normale Salz, analog dem Quecksilbersulfonat $\text{Hg}(\text{SO}_3\text{K})_2$, leicht unter Abspaltung von schwefeliger Säure zerfällt.

Eine weitere Kontroverse bestand bezüglich der durch v. Pech-

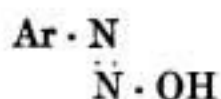
¹⁾ Ber. 27, 2582, 2596, (1894).

²⁾ Ber. 27, 2099, 3527 (1894).

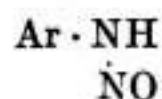
mann¹⁾ entdeckten, von Bamberger²⁾ genauer untersuchten Diazoäther $\text{ArN}_2 \cdot \text{OCH}_3$. Diese nur in einer Form bekannten Sauerstoffäther, die nach sterischer Auffassung der Diazoisomerie sowohl der normalen = Synreihe als auch der Iso = Antireihe zugehören konnten, wurden von Hantzsch³⁾ als Antiverbindungen betrachtet; wenn dagegen die Isodiazotate Nitrosaminderivate waren, konnten natürlich die Diazoäther keine Isodiazokörper sein. So wies Bamberger⁴⁾ diese leicht kuppelnden Diazoäther anfangs der normalen Reihe zu, wobei jedoch der Farbstoffbildung aus Diazoäthern eine (wie sich später zeigte) zu große Bedeutung für die Konstitutionsbestimmung namentlich bei fehlender Isomerie zugemessen wurde⁵⁾. Noch verwickelter wurde anscheinend die Diskussion über die Isodiazotate und Isodiazohydrate. Denn während Bamberger die Hydroxylformel durch die von ihm aufgefundene Synthese aus Nitrosobenzol und Hydroxylamin⁶⁾ ($\text{ArNO} + \text{H}_2\text{NOH} = \text{ArN}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$) auch für die freien Wasserstoffverbindungen bewiesen ansah, betonte Hantzsch demgegenüber wieder die Unmöglichkeit, die Konstitution tautomerer Körper auf rein chemischem Wege zu bestimmen, und bewies später⁷⁾ auf elektrochemischem Wege, daß zwar die Metallsalze nach wie vor der Formel $\text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OMe}$, die Wasserstoffverbindungen aber in wässriger Lösung der Formel $\text{Ar} \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}$ entsprechen, also Pseudosäuren sind. Zum völligen Abschluß ist diese Frage jedoch erst durch den Nachweis gelangt⁸⁾, daß diese tautomeren Wasserstoffverbindungen ArN_2OH bisweilen in beiden Isomeren, als Diazohydrate und als Nitrosamine isolierbar sind. Man kennt also danach:



Antidiazotate



Antidiazohydrate



primäre Nitrosamine.

Inzwischen hatte Bamberger seine ursprünglichen Ansichten über die Natur der Diazoäther und auch über die Isomerie der

¹⁾ Ber. **27**, 672 (1894).

²⁾ Ber. **28**, 227 (1895).

³⁾ Ber. **27**, 2968 (1894).

⁴⁾ Ber. **27**, 3412 (1894); **28**, 225 (1895).

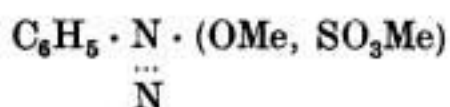
⁵⁾ Ber. **28**, 741 (1895).

⁶⁾ Ber. **28**, 1218 (1895).

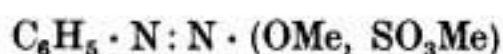
⁷⁾ Ber. **32**, 1703 (1899).

⁸⁾ Hantzsch u. W. Pohl, Ber. **35**, 2964 (1902).

Diazotate und Diazosulfonate aufgegeben, gleichzeitig aber gegenüber der Stereoisomerie der Diazokörper wieder eine andere Art von Strukturisomerie befürwortet¹⁾. Es wurde von ihm mit Recht die allseitig unbeachtet gebliebene Blomstrandsche Ammoniumsalzformel der Säuresalze des Diazobenzols $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{X}$ $\begin{smallmatrix} \vdots \\ \text{N} \end{smallmatrix}$ wieder eingeführt, aber gleichzeitig auch zur Erklärung der neuen Diazoisomeren benutzt. Letztere sollten danach strukturisomer (also nicht stereoisomer) sein gemäß den — für die Sulfonate übrigens zuerst von V. Meyer und Jacobson²⁾ vorgeschlagenen — Formeln:

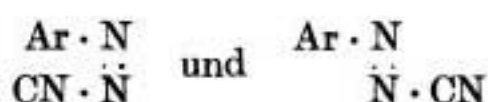


Phenylazoniumverbindungen
Normale Diazokörper



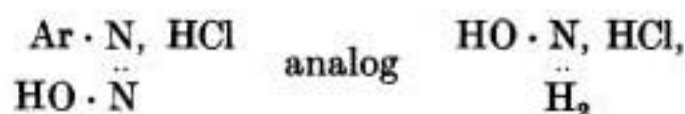
Phenylazoverbindungen
Isodiazokörper.

Nachdem weiter von Hantzsch³⁾ in den Diazocyaniden noch eine dritte Gruppe isomerer Diazoverbindungen entdeckt worden war, deren zwei isomere Reihen wegen ihrer großen Ähnlichkeit als stereoisomere Syndiazocyanide und Antidiazocyanide



aufgefaßt wurden, wurde von ihm⁴⁾ ebenfalls die Blomstrandsche Formel für die Diazohaloide wieder erwogen; doch wurde die Ansicht bevorzugt, daß dieselben in fester Form Synkörper seien $\text{Ar} \cdot \text{N}$ $\text{X} \cdot \ddot{\text{N}}$, daß sie aber in wässriger Lösung in echte Salze vom

Ammoniumtypus übergehen. Die Blomstrandsche Formel für die Säuresalze des Diazobenzols wurde aber deshalb noch nicht akzeptiert, weil für die in Wasser gelösten Salze auch andere Ammoniumformeln ebenso möglich erschienen; so z. B. die hydratische Formel von Salzen des „Syndiazobenzolhydrats“:



¹⁾ Ber. 28, 444 (1895).

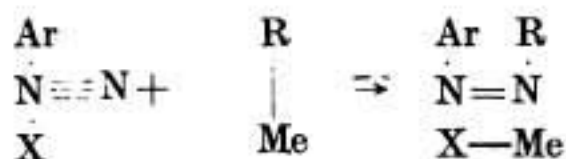
²⁾ Lehrbuch der org. Chem. II, 303 (1902).

³⁾ Ber. 28, 666 (1895).

⁴⁾ Ber. 28, 676 (1895).

Bald darauf wurde aber von Hantzsch durch experimentelle Neustudien über die Säuresalze des Diazobenzols¹⁾ ihre bis ins kleinste gehende Analogie mit den Ammoniumsalzen erwiesen; deshalb wurde die Blomstrandsche Formel, für die auch schon H. Goldschmidt²⁾ auf Grund des Nachweises, daß sie wie echte Salze dissoziieren, eingetreten war, ebenfalls angenommen; es wurde der Name Diazoniumsalze eingeführt, und schließlich die Existenz des unveränderten quaternären (nicht hydratisierten) „Diazoniumions“ $\text{Ar} \cdot \text{N}^+ - \text{N}^-$ auch in den wässrigen Lösungen bewiesen³⁾.

Es wurde aber betont, daß diese Diazoniumformel nur für die Säuresalze, nicht auch für die sog. normalen Diazotate, Diazocyanide und Sulfonate gelten könne. Denn gerade für die Normaldiazokörper, und zwar besonders scharf für die Cyanide, wurde gezeigt, daß sie wegen ihrer Ähnlichkeit mit den entsprechenden Isodiazokörpern und wegen völligen Mangels des Ammoniumcharakters nicht dem Ammoniumtypus $\text{Ar} \cdot \text{N}^+ - \text{N}^- \cdot (\text{OMe}, \text{CN}, \text{SO}_3\text{Me})$, sondern nur gleich den Isokörpern dem Azotypus $\text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot (\text{OMe}, \text{CN}, \text{SO}_3\text{Me})$ entsprechen könnten; womit sie also nach wie vor als Synkörper den Antikörpern stereoisomer blieben. Die bisher als „normale Diazokörper“ zusammengefaßte Gruppe war also nach Hantzsch in zwei scharf zu sondernde Abteilungen zu trennen: in die ammoniumähnlichen Diazoniumsalze und die azoähnlichen Syndiazokörper. Beide haben nur deshalb (scheinbar) manche Reaktionen gemeinsam, weil erstere sehr leicht in letztere übergehen entsprechend der Formulierung



und weil auch umgekehrt Syndiazokörper sich sehr leicht wieder in Diazoniumsalze zurückverwandeln.

Somit war die alte, lange Zeit fast vergessene Diskussion zwischen Blomstrand und Kekulé, in der der letztere mehrere

¹⁾ Ber. **28**, 1734 (1895).

²⁾ Ber. **23**, 3220 (1890); **28**, 2020, 2026 (1895); vgl. Ber. **28**, 1735, Anmerk. (1895).

³⁾ Hantzsch u. Davidson, Ber. **31**, 1612 (1898).

Dezennien hindurch als Sieger erschien, jetzt dahin entschieden, daß die Auffassung von Blomstrand für die Säuresalze, die von Kekulé für die übrigen Diazokörper galt. Um so mehr konzentrierte sich aber der Widerstreit der Ansichten noch auf den Ausgangspunkt der ganzen Diskussion, also auf die Deutung der Diazoisomeren, oder speziell der Natur der normalen Diazoverbindungen. Nach Hantzsch existierten also drei Gruppen von Diazokörpern: 1. Diazoniumsalze, 2. normale oder Syndiazokörper, 3. Iso- oder Anti-Diazokörper; nach Ansichten anderer Autoren sollte es nur zwei Gruppen geben — Diazoniumsalze und Diazokörper — da die normalen Diazokörper auf den Diazoniumtypus bezogen wurden. Man erklärte somit die normalen Diazotate, Cyanide und Sulfonate trotz ihrer von allen anderen, echten Ammoniumverbindungen abweichenden Eigenschaften für Diazoniumverbindungen $\text{Ar} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}} \cdot (\text{OMe}, \text{CN}, \text{SO}_3\text{Me})$, und das Diazonium für ein abnormes Ammonium. Hantzsch glaubte aber nachgewiesen zu haben, daß das Diazonium statisch ein völlig normales Ammonium ist und daß die vermeintliche Abnormität tatsächlich eine Umlagerung in Syndiazokörper bedeutet und nur auf seiner Unbeständigkeit in alkalischer Lösung beruht; er zeigte dann auch, daß diese Eigenschaft auch gar nicht eine spezielle Eigentümlichkeit des Diazoniums ist, sondern allen ähnlich konstituierten Ammoniumradikalen mit mehrfachen Bindungen am Ammoniumstickstoff zukommt¹⁾, indem allgemein bei solchen Stoffen die Möglichkeit des Überganges einer echten Base in eine Pseudobase vorliegt:



Andererseits wies aber Bamberger zur Stütze seiner Annahme von der Strukturverschiedenheit der isomeren Diazokörper darauf hin, daß die normalen Diazoverbindungen sich anscheinend bei der Reduktion und der Benzoylierung verschieden von den Isodiazoverbindungen verhielten; Hantzsch revidierte diese Versuche und konstatierte dagegen ein wesentlich gleiches chemisches und auch elektrochemisches Verhalten beider Diazotate, was ebenso für die isomeren Diazocyanide und Diazosulfonate galt. Dadurch

¹⁾ Ber. 32, 3109 (1899); 33, 278 (1900).

wurde den Ausführungen Bambergers, ebenso aber auch den Kritiken Blomstrands¹⁾, nach denen „die Annahme von Stereoisomerie bei Diazokörpern von allen Erklärungsversuchen am unwahrscheinlichsten sei“ — die Hauptstütze entzogen. Bamberger gab dann auch die Diazoniumformel für die normalen Diazotate auf, lehnte²⁾ aber vorläufig noch die Stereoisomerie der Diazotate ab, indem er für die normalen Salze die folgenden Formeln vorschlug:



Diese Formeln sind eigentlich keine Diazoformeln mehr und führen zu dem Widerspruch, daß die Normaldiazotate, obwohl sie die allbekannten Diazoreaktionen viel charakteristischer zeigen als die Isodiazotate (also z. B. viel leichter den Diazostickstoff abspalten und viel leichter in Azokörper übergehen) und dabei doch glatt sich zu den Isodiazotaten isomerisieren lassen, überhaupt aus der Reihe der Diazoverbindungen zu streichen wären. Die Formeln wurden von Hantzsch³⁾ eingehend kritisiert und widerlegt und wurden auch von Bamberger⁴⁾ bald fallen gelassen. Später hat Bamberger seine ablehnende Haltung gegenüber der Stereoisomerie der Diazotate schließlich auch aufgegeben und die Analogie mit der Stereoisomerie der Oxime anerkannt, wozu ihn hauptsächlich eigene Versuche über das analoge Verhalten der Oxime und Diazoverbindungen bei der Oxydation (s. S. 59) veranlaßten⁵⁾.

Die Existenz der drei Diazotypen: Diazoniumsalze, Syndiazokörper und Antidiazokörper wäre anscheinend am einfachsten direkt zu beweisen gewesen durch den Nachweis einer Verbindung ArN_2X in allen drei isomeren Formen. Dieser Nachweis dürfte jedoch aus folgenden Gründen nicht zu erbringen sein: Schon die gesonderte Isomerie zwischen Syn- und Anti-Diazokörpern ist nur für einige wenige Fälle zu realisieren. Gesonderte Isomerie zwischen Diazoniumsalzen und Diazokörpern wird aber deshalb schwerlich

¹⁾ Journ. pr. Chem. **53**, 169 (1896); **54**, 305 (1896); **55**, 496 (1897).

²⁾ Ann. Chem. **313**, 97 (1900).

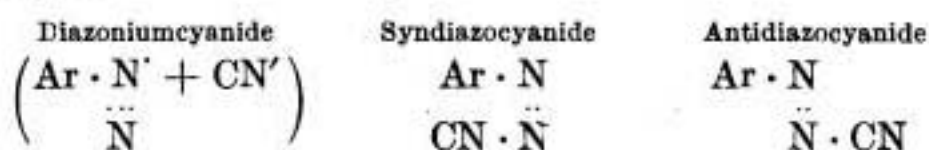
³⁾ Ann. 250 (1902).

⁴⁾ Ber. **36**, 4054 (1904).

⁵⁾ Ber. **45**, 2055, Anmerk. (1912).

bestehen, weil es gerade von der Natur der Gruppe X abhängt, ob eine Verbindung ArN_2X als Diazoniumsalz oder als indifferenten Diazokörper existiert; oder mit anderen Worten, weil sich schwerlich eine Gruppe X finden wird, die eine Isomerie zwischen einem Salz und einer organischen Verbindung ermöglicht.

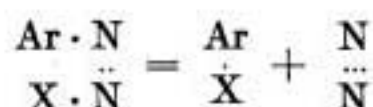
Jedoch ist als Ersatz für diese fehlende direkte Isomerie von Hantzsch die von ihm als „Ionisationsisomerie“ bezeichnete Beziehung zwischen Syndiazokörpern und Diazoniumsalzen nachgewiesen worden, wonach gewisse an sich azoähnliche Syndiazokörper (als sogenannte Pseudodiazoniumverbindungen) durch die ionisierende Wirkung des Wassers mehr oder minder vollständig in wässriger Lösung in die Ionen der (im freien Zustande nicht erhältlichen) isomeren Diazoniumsalze umgewandelt werden. Dieser Nachweis der konstitutiven Verschiedenheit zwischen dem dissoziierten Anteil (Diazoniumsalz) und dem undissoziierten Anteil (Syndiazokörper) bedeutet natürlich auch einen zwar indirekten, aber doch genügend scharfen Nachweis der drei isomeren Formen. So existieren z. B. gewisse Diazocyanide in folgenden 3 Zuständen:



Die eigentümliche Natur der normalen Diazokörper ist damit in befriedigender Weise aufgeklärt:

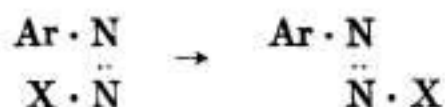
Normale Diazokörper sind, als strukturidentisch mit den Isodiazokörpern $\text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{X}$, denselben in allen wesentlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften ähnlich; sie sind aber als Synverbindungen $\begin{array}{c} \text{Ar} \cdot \text{N} \\ \text{X} \cdot \ddot{\text{N}} \end{array}$ sehr veränderlich, daher nur in gewissen Fällen zu isolieren. Sie sind „labile Durchgangsphasen“ und verändern sich je nach den Bedingungen in dreierlei Sinne:

1. Als Synverbindungen tendieren sie zum intramolekularen Zerfall nach der Gleichung:

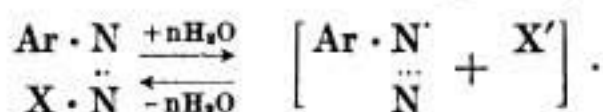


2. Als weniger symmetrische Verbindungen sind sie labiler und von größerer Reaktionsfähigkeit als die stabileren, mehr symme-

trischen Antikörper, und neigen danach zur Umlagerung in letztere:



3. Als „Pseudodiazoniumverbindungen“ neigen sie in wässriger Lösung zur Ionisationsisomerie, d. i. zur Herstellung eines Gleichgewichts zwischen der undissoziierten Synverbindung und der ionisierten, isomeren Diazoniumverbindung:



Die Beteiligung anderer Forscher an der Frage nach der Isomerie der Diazokörper ist namentlich anfangs ziemlich rege gewesen. Während einzig H. Goldschmidt¹⁾ sich auf Grund kryoskopischer Analogien zwischen Diazometallsalzen und Oximsalzen für die Stereoisomerie der -Diazotate aussprach, wurden die betreffenden Stereoformeln anfangs stark angefochten und an ihrer Stelle recht verschiedene Strukturformeln vorgeschlagen. v. Pechmann²⁾ und V. Meyer mit P. Jacobson³⁾ standen zuerst im wesentlichen auf Bambergers Standpunkt; desgleichen Claus⁴⁾ und Blomstrand⁵⁾; Oddo⁶⁾ trat für die normale Diazoformel $\text{Ar} \cdot \text{N} \equiv \text{N} \cdot \text{X}$ ein; Walther⁷⁾ schlug für das Diazobenzol(hydrat) die Formel $\text{Ar} \cdot \text{N} = \text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array}$ vor, Brühl⁸⁾ glaubte auf optischem Wege die Formel $\begin{array}{c} \text{Ar} \\ \nearrow \text{N} \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{N} \end{array}$ wahrscheinlich gemacht zu haben, und überhaupt für verschiedene diazoähnliche Körper auf Grund der Molekularrefraktion ganz eigenartige Strukturformeln aufstellen zu sollen. Die Unhaltbarkeit derartiger Formeln wird unten nachgewiesen.

Armstrong und Robertson⁹⁾ meinten im Hinblick auf die

¹⁾ Ber. **28**, 2020 (1895).

²⁾ Ber. **28**, 176 (1895).

³⁾ Lehrbuch d. organ. Chem. II, 303 (1902).

⁴⁾ Journ. pr. Chem. **51**, 80 (1895).

⁵⁾ Journ. pr. Chem. **53**, 169 (1896); **54**, 305 (1896); **55**, 496 (1897).

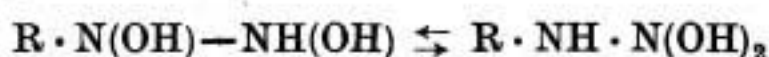
⁶⁾ Att. Acad. Linc. **5**, II, 314; C. 1897. I, 55.

⁷⁾ Journ. pr. Chem. **51**, 508 u. 585 (1895).

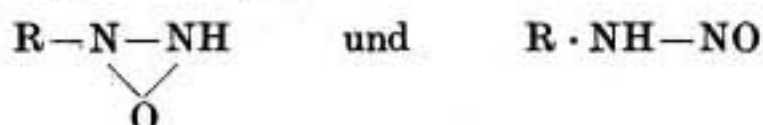
⁸⁾ Zeitschr. phys. Chem. **25**, 606 (1898).

⁹⁾ J. Chem. Soc. **87**, 1280 (1905).

Farbigkeit des von E. Fischer¹⁾ dargestellten Benzol-azo-äthans (Phenyldiazoäthans) $C_6H_5-N=N-C_2H_5$, daß alle Substanzen, die die Gruppe $C_6H_5-N=N-$ enthielten, farbig sein müßten. Sie lehnten deshalb die Diazoformeln ab und glaubten sie durch Formeln von Dihydroxyderivaten des Hydrazins ersetzen zu müssen, z. B.



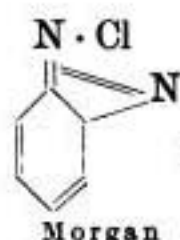
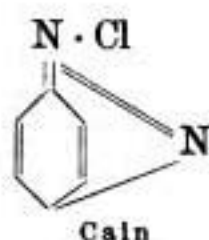
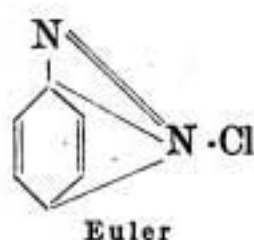
bzw. deren Anhydrierungsprodukten



wodurch natürlich auch die Stereoisomerie verneint wurde. Hantzsch²⁾ wies auf das Irrtümliche in der Voraussetzung hin, da nach den Untersuchungen Thieles³⁾ in der aliphatischen Reihe neben farbigen Diazoverbindungen auch farblose existieren, ferner auch in der aromatischen Reihe farblose Substanzen auftreten, denen unzweifelhaft die Diazostruktur zukommt, z. B. Nitro-diazo-ester $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N=N \cdot OCH_3$ ⁴⁾.

Die Blomstrandsche Diazoniumformel ist in der Folgezeit mehrfach durch andere Formeln zu verbessern gesucht worden. Euler⁵⁾, Cain⁶⁾ und Morgan⁷⁾ konstruierten Formelbilder, in denen der Benzolkern durch einen Hydrobenzolkern ersetzt war:

Benzoldiazoniumchlorid nach



Hantzsch⁸⁾ wies auf die Unhaltbarkeit dieser Formeln hin, da in den Diazoniumverbindungen der Phenylrest sich durchaus

¹⁾ Ann. **194**, 328 (1878), Ber. **29**, 796 (1896).

²⁾ Proceedings **21**, 289 (1895); C. 1906. I, 343.

³⁾ Ann. **290**, 1, (1896).

⁴⁾ Pechmann, Ber. **27**, 672 (1894).

⁵⁾ Ber. **41**, 3979 (1908).

⁶⁾ Chem. Zeitg. 1908, 413; Ber. **41**, 4189 (1908); Ber. **42**, 1208 (1909).

⁷⁾ Morgan und Wootton, J. Chem. Soc. **91**, 1311 (1907); Morgan und Micklethwait, Trans. Chem. Soc. 1908, 616; J. Chem. Soc. **97**, 2557 (1910).

⁸⁾ Ber. **41**, 3532 (1908); Ber. **42**, 394, 2137 (1909).

benzolartig verhält und keine Reaktionen irgendwelcher Chinonbindungen zeigt.

Eine Bestätigung und weitere Vertiefung der bisher gewonnenen Anschauungen über die Konstitution der Diazokörper brachte das Studium der Absorptionsspektren. Am ausführlichsten wurden dieselben von Hantzsch und Lifschitz¹⁾ untersucht. Die Autoren fanden, daß Diazoniumverbindungen und Azoverbindungen (resp. Diazoverbindungen) optisch sehr stark voneinander verschieden sind, daß die Diazoniumsalze unter sich dagegen sehr ähnlich absorbieren, und daß also auch die dem Auge farbig erscheinenden Diazoniumverbindungen dieselbe Konstitution haben müssen wie die farblosen. Denn in letzterem Falle ist der Charakter der Absorption gleich, nur ist bei den farbigen Diazoniumverbindungen die Absorptionskurve partiell ins Sichtbare verschoben.

Bei den stereoisomeren Diazokörpern hatten schon Dobbie und Tinkler²⁾ gefunden, daß die Syn- und Anti-diazo-cyanide und -sulfonate in der Tat ganz gleich absorbieren, bei den Diazotaten fanden sie dagegen große Unterschiede. Weiterhin ergab sich, daß die Absorption des Kalium-antidiazotates der des Phenyl-methylnitrosamins $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot NO$ sehr ähnelte, und so schlossen die Autoren, daß den Antidiazotaten die Nitrosaminformel zukommen müsse. Auch Hantzsch und Lifschitz³⁾ fanden eine verschiedene Absorption der Syn- und Anti-diazotate; sie legten jedoch dar, daß daraus nicht geschlossen werden könne, daß die Antisalze keine echten Azotate seien. Denn auch azodicarbonsaures Kalium $KOOC-N=N-COOK$ und Kaliumhyponitrit⁴⁾ $KO-N=N-OK$ zeigen analoge Absorption. Ferner erwies sich die von Dobbie und Tinkler gefundene Identität der Spektren von Kaliumantidiazotat und Phenyl-methyl-nitrosamin als eine allein auf diese beiden Körper beschränkte, zufällige Erscheinung. Denn andere Antidiazotate und Antidiazo-ester sind optisch wesentlich verschieden. Die freien Antidiazohydrate sind dagegen mit ihren Salzen identisch, wodurch die Antidiazotat-Formel $Ar \cdot N=N-OMe$, gegenüber der Nitrosaminsalzformel $Ar \cdot N(Me)-NO$ wieder bestätigt wurde.

¹⁾ Ber. **45**, 3011 (1912).

²⁾ J. Chem. Soc. **89**, 982 (1906).

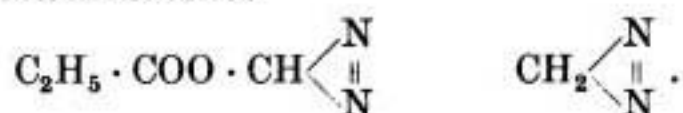
³⁾ loc. cit.

⁴⁾ Baly u. Desch, J. Chem. Soc. **93**, 1758 (1908).

Die optische Methode gestattete weiterhin die Existenz des bisher hypothetischen Diazonium-hydroxyds $\text{Ar}-\text{N}(\equiv\text{N})\text{OH}$ nachzuweisen. Es zeigte sich nämlich, daß die sehr verdünnten Lösungen gleich molekularer Mengen von Diazoniumchloriden und Natriumhydroxyd genau so absorbieren wie die ursprünglichen Diazoniumsalze.

Cain¹⁾ erhob allerdings gegen die Interpretation einiger Absorptionskurven Einwände, indem er hervorhob, daß die Kurve des α -Naphthalin-diazoniumchlorids der des Chinondiazids (Diazophenols) sehr ähnlich sei und folgerte daraus eine Bestätigung seiner oben genannten Diazoniumformel. Hantzsch und Lifschitz²⁾ machten dagegen geltend, daß es unzulässig sei, Benzol- und Naphthalinderivate in direkter Weise zu vergleichen. Unter Zugrundelegung der Cainschen Diazoniumformel muß das p-Chinondiazid (Diazophenol) $\text{O} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N}_2$ mit Benzoldiazoniumchlorid oder p-Oxydiazoniumchlorid $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl}$ verglichen werden, und diese Stoffe differieren nun optisch sehr stark, so daß damit die Einwände Cains widerlegt wurden.

Die aliphatischen Diazoverbindungen sind erst viel später bekannt geworden als die aromatischen. Die primären aliphatischen Amine bilden mit salpetriger Säure ziemlich beständige Nitrite, die erst unter Bedingungen Wasser abspalten, unter denen eine Diazoverbindung nicht existieren kann, sondern in Alkohol und Stickstoff zerfällt. Auch aus primären aliphatischen Aminen, deren Stickstoffatom an einem tertiären Kohlenstoffatom sitzt, ließen sich bisher keine Diazoniumverbindungen herstellen³⁾. Die erste aliphatische Diazoverbindung gewann E. Fischer⁴⁾, indem er das Kaliumsalz der Diazoäthansulfonsäure darstellte $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{SO}_3\text{K}$. Im Jahre 1883 entdeckte Curtius⁵⁾ den Diazo-essigester $\text{N}_2 : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, 1894 wurde von Pechmann⁶⁾ das Diazomethan $\text{CH}_2 : \text{N}_2$ dargestellt. Beiden Verbindungen wurde die ringförmige Struktur erteilt:



¹⁾ Ber. **46**, 101 (1913).

²⁾ Ber. **46**, 414 (1913).

³⁾ Ber. **45**, 3015 (1912).

⁴⁾ Ann. **199**, 302 (1879).

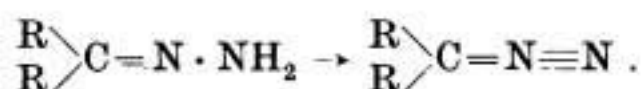
⁵⁾ Ber. **16**, 2230 (1883).

⁶⁾ Ber. **27**, 1888 (1894).

Es war anzunehmen, daß diese Verbindungen ihre Entstehung aus primär auftretenden Diazotaten durch Wasserabspaltung verdankten. Hantzsch und Lehmann¹⁾ gelang es tatsächlich, solche Diazotate in Form ihrer Kaliumsalze zu isolieren, z. B. $\text{CH}_3 \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{OK}$. Die große Labilität dieser Salze machte es wahrscheinlich, daß sie als Syn-diazotate (I) aufzufassen seien. Thiele²⁾ hat später auf anderem Wege die Natriumsalze dieser Diazoverbindungen hergestellt, die sich aber sehr viel stabiler erwiesen und daher wahrscheinlich als Isodiazotate (II) anzusprechen sind:



Die Reihe der aliphatischen Diazoverbindungen ist inzwischen durch die Arbeiten von Curtius, Angeli, Thiele, Wolff, Staudinger u. a. um zahlreiche Repräsentanten vermehrt worden. An Stelle der lange Zeit bewährten Ringformel ist in neuerer Zeit von Angeli³⁾ und von Thiele⁴⁾ eine offene Formel mit 5wertigem Stickstoff vorgeschlagen worden $\text{CH}_2 = \text{N} \equiv \text{N}$, wodurch sich eine gewisse Analogie mit den aromatischen Diazoniumformeln bot. Nach der neuen Formel lassen sich zweifellos eine Reihe von Reaktionen leichter formulieren, z. B. der leichte Übergang der Ketonhydrazone durch Oxydation in Diazomethanverbindungen:



Es sind in der Folgezeit zahlreiche Versuche angestellt worden, um zwischen der ringförmigen und offenen Diazoformel zu entscheiden, so von Forster und Cardwell, Zerner, Staudinger (s. S. 107 f). Bisher ist die Frage nicht sicher entschieden, doch hat besonders nach den Arbeiten Staudingers wieder die alte Ringformel die größere Wahrscheinlichkeit für sich. Auch die oben erwähnten optischen Untersuchungen von Hantzsch und Lifschitz sprechen sehr zugunsten der cyclischen Formel.

¹⁾ Ber. **35**, 900 (1902).

²⁾ Ann. **376**, 252 (1910).

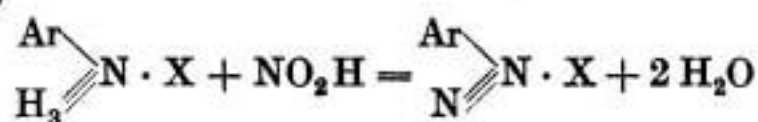
³⁾ Gazz. **24**, II, 46 (1894).

⁴⁾ Ber. **44**, 2522, 3336 (1911).

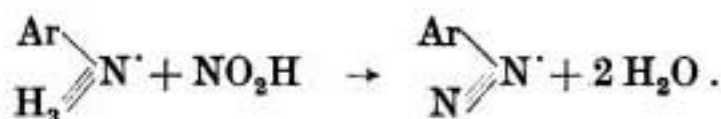
A. Diazokörper der Benzolreihe.

I. Diazoniumsalze $\text{Ar} \cdot \text{N} \cdot \text{X}$ $\quad \quad \quad \ddot{\text{N}}$

Bildungsweisen. Durch Auffindung der „Diazotierung“, d. i. der Umwandlung von Derivaten des Aminobenzols in solche des Diazobenzols mittels salpetriger Säure sind die Diazokörper von P. Griess entdeckt worden; daß diese allgemeinste Bildungsweise gemäß der schon von Blomstrand vorgeschlagenen Formulierung



verläuft, ist durch physikochemisches Studium des Diazotierungsverlaufes nachgewiesen worden¹⁾. Danach ergibt sich durch Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit, daß die Diazotierung ein Prozeß zweiter Ordnung ist und in wässriger Lösung auf der Umwandlung von Aniliniumionen durch undissoziierte salpetrige Säure in Diazoniumionen beruht:



Die Diazotierung verläuft bei Beseitigung der hydrolytischen Spaltung der Anilinsalze, also bei Abwesenheit freier Anilinbasen, stets total im Sinne der obigen Gleichung und mit großer Geschwindigkeit. Tassily²⁾ hat die Diazotierungsgeschwindigkeit verschiedener aromatischer Basen untersucht und gefunden, daß die Homologen des Anilins mit ziemlich gleicher Geschwindigkeit diazotiert werden, daß aber die Diazotierungsgeschwindigkeit wächst, wenn negative Substituenten im Kern vorhanden sind. Daher verläuft die Diazotierung bei den Nitranilinen sehr viel rascher, ebenso bei der Naphthionsäure. Am schnellsten verläuft die Reaktion bei der Sulfanilsäure, wo die Diazotierung fast augenblicklich eintritt. Die aus der Bildung von Isodiazohydraten aus freien Anilinbasen abgeleitete Vermutung³⁾, daß sich auch beim gewöhnlichen Diazotierungsprozeß zuerst Isodiazohydrate bilden

¹⁾ Hantzsch u. Schumann, Ber. **32**, 1691 (1900); **33**, 527 (1901).

²⁾ Compt. r. **157**, 1148; **158**, 335, 489 (1914).

³⁾ Bamberger, Ber. **27**, 1948 (1894).

und letztere erst sekundär durch die Säure in Diazoniumsalze umgewandelt werden könnten, ist demnach nicht haltbar.

Die Diazotierung ist zuerst mit gasförmiger, salpetriger Säure, später¹⁾ mit wässrigen Nitritlösungen ausgeführt worden. Störungen des Diazotierungsprozesses werden durch Temperatursteigerung (Zerfall der Diazoniumsalze), ferner durch die Hydrolyse der Aniliniumsalze (Bildung von sogenannten Diazoaminokörpern) hervorgerufen, weshalb man in der Praxis stets unter Kühlung und bei erheblichem Säureüberschuß diazotiert. Für die Diazotierung sehr schwacher Amine hat O. N. Witt²⁾ einen sehr brauchbaren Weg angegeben dadurch, daß man die Basen in starker Salpetersäure (1,48 und darüber) löst und die erforderliche Menge salpetriger Säure durch Reduktion der Salpetersäure mit gasförmiger schwefliger Säure oder mit „Kalium-metabisulfit“ (Kalium-pyrosulfit) $K_2S_2O_5$



herstellt.

Wegen der Leichtlöslichkeit der meisten Diazoniumsalze in Wasser und ihrer Zersetzlichkeit stellt man die festen Salze, namentlich die Chloride, durch Diazotierung in alkoholischer Lösung, eventuell mit Amylnitrit und Fällen mit Äther³⁾ oder durch Einwirkung von Nitrosylchlorid⁴⁾ $NOCl$, meist noch zweckmäßiger aber durch Diazotierung in Eisessiglösung⁵⁾ dar.

Diazoniumsalze bilden sich ferner aus ihren Reduktionsprodukten, den Hydrazinsalzen, durch Oxydation, am besten mit Quecksilberoxyd⁶⁾:



auch Salpetersäure und Chinone können als Oxydationsmittel verwendet werden⁷⁾; ferner entsteht Diazoniumnitrat aus Nitrosobenzol⁸⁾ und aus Nitrosophenylhydroxylamin⁹⁾ durch Einwirkung nitroser Gase.

¹⁾ V. Meyer u. Ambühl, Ber. 8, 1073 (1875).

²⁾ Ber. 42, 2953 (1909).

³⁾ Knövenagel, Ber. 28, 2048 (1895).

⁴⁾ Struszynski u. Swientoslawski C. 1911, II, 1919.

⁵⁾ Hantzsch u. Jochem, Ber. 34, 3337 (1901).

⁶⁾ Emil Fischer, Ann. 199, 320 (1879).

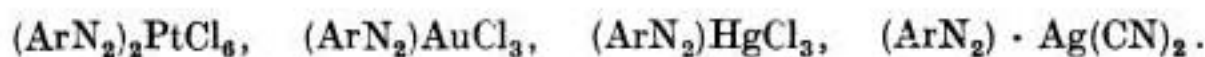
⁷⁾ Charrier, Gazz. 45, I, 516 (1915).

⁸⁾ Bamberger, Ber. 30, 512 (1897).

⁹⁾ Rügheimer, Ber. 33, 1718 (1900).

Eigenschaften. Die Diazoniumsalze sind in jeder Weise echte Salze, die den Ammonium- und speziell den quaternären Ammoniumsalzen ähneln. Sie sind meist in Wasser leicht löslich, am leichtesten die Chloride, etwas weniger die Nitrate, noch weniger die Sulfate; schwer löslich ist das Perchlorat¹⁾ und zeigt damit charakteristische Ähnlichkeit mit dem Kalium- und Ammoniumperchlorat. In Alkohol sind sie meist schwer, in Chloroform bisweilen etwas, in Phenol²⁾, Essigsäure und Ameisensäure häufig leicht löslich, werden aber von den übrigen organischen Lösungsmitteln einschließlich des Äthers nicht aufgenommen.

Diazoniumnitrate und Chloride reagieren, wie zuerst Bamberger³⁾ fand, neutral; nur Oxydiazoniumsalze (Diazophenolsalze) reagieren stark sauer. Alle bisher dargestellten Sulfate sind saure Salze. Auch Diazoniumfluoride⁴⁾ und Diazoniumazide⁵⁾ sind dargestellt worden. Die Zugehörigkeit der Diazoniumsalze zu den Ammoniumsalzen⁶⁾ zeigt sich in der Abwesenheit völlig unlöslicher Salze, in der Existenz alkalisch reagierender (nur in Lösung beständiger) Diazoniumcarbonate und komplexer Salze vom Verhalten der entsprechenden Alkalisalze; namentlich von Chloroplatinaten, Perchloraten, Aurochloraten, Quecksilberdoppelsalzen, und was besonders wichtig ist, von Diazoniumsilbercyaniden⁷⁾:



Diazoniumtrihaloide $\text{Ar} \cdot \overset{\text{N}}{\underset{\text{N}}{\text{N}}} \cdot \text{X}_3$; von denselben waren früher nur Perbromide ArN_2Br_3 bekannt, die wegen ihres glatten Übergangs in sogenannte Diazoimide $\text{Ar} \cdot \overset{\text{N}-\text{N}}{\underset{\text{N}}{\text{N}}}$ als Tribromhydrazine $\text{Ar} \cdot \text{NBr} \cdot \text{NBr}_2$ aufgefaßt⁸⁾ wurden. Tatsächlich sind diese Perbromide, gleich den inzwischen in großer Zahl dargestellten

¹⁾ Vorländer, Ber. **39**, 2713 (1906); K. A. Hofmann u. Arnoldi, Ber. **39**, 3146 (1906).

²⁾ Hirsch, Ber. **23**, 3707 (1890).

³⁾ Ber. **32**, 3633 (1899).

⁴⁾ Hantzsch u. Vock, Ber. **36**, 2059 (1903).

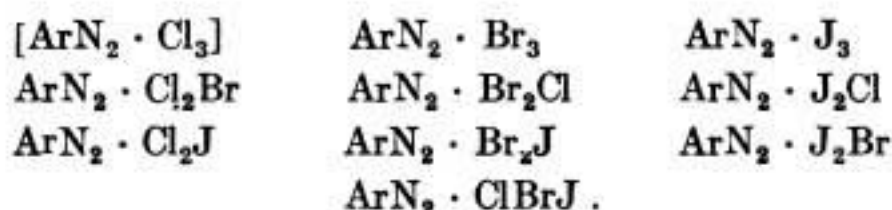
⁵⁾ Hantzsch, Ber. **36**, 2056 (1903).

⁶⁾ Hantzsch, Ber. **28**, 1734 (1895).

⁷⁾ Hantzsch u. Danziger, Ber. **30**, 2520 (1897).

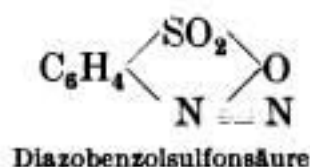
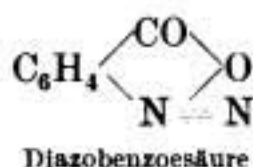
⁸⁾ Bamberger, Ber. **27**, 1273 (1894); Chattaway, Journ. Chem. Soc. **107**, 105 (1915).

anderen Trihaloiden¹⁾, Diazoniumtrihaloide, da sie völlig dem Kaliumtrijodid, den Caesiumtrihaloiden und namentlich den Trihaloiden der quaternären Ammoniumreihe z. B. $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_3Br_3$ analog²⁾ sind. Von den zehn möglichen Reihen sind alle mit Ausnahme der Trichloride bekannt.



Isomerie, etwa von $(ArN_2 \cdot Cl + Br_2)$ mit $(ArN_2 \cdot Br + BrCl)$, wurde nicht gefunden.

Innere Diazoniumsalze von betaïnähnlichem Charakter sind die freien sogenannten Diazobenzolsulfonsäuren und -carbon-säuren, von welch letzteren die diazotierte Anthranilsäure die bekannteste ist. Sie sind gleich dem Betaïn wasserlösliche, sehr schlecht leitende, neutral reagierende Substanzen.



Die vordem übliche Formel für die Diazosulfonsäuren $C_6H_4 < \text{SO}_2 \text{N} = \text{N} > \text{O}$ mußte natürlich gleichzeitig mit der Kekulé'schen Formel der Diazosalze, z. B. $C_6H_5 \cdot N : N \cdot \text{OSO}_2\text{OH}$ durch die Diazoniumformel ersetzt werden. Die Diazoformel war auch schon deshalb nach H. Goldschmidt³⁾ unwahrscheinlich, weil derartige Anhydride nicht nur in der Ortho- (und Parareihe), sondern auch in der Metareihe bestehen, und weil eine derartige Anhydridbildung nur bei betaïnartigen „inneren Salzen“ unabhängig von der Stellung der Substituenten ist, während sich indifferente organische Ringe bekanntlich fast immer in Orthostellung bilden.

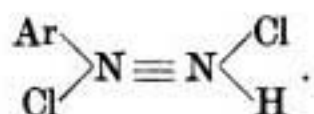
Besondere Eigentümlichkeiten der Diazoniumsalze (im Unterschiede von den Ammoniumsalzen) beruhen zum Teil darauf, daß der in ihnen enthaltene Ammoniakstickstoff unter Umständen noch salzbildend fungiert. So existieren, analog den

¹⁾ Hantzsch, Ber. **28**, 2754 (1895).

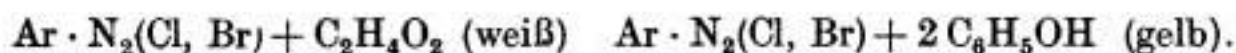
²⁾ Vgl. Bülow u. Schmachtenberg, Ber. **41**, 2607 (1908); Hantzsch, Ber. **48**, 1344 (1915); vgl. Forster, Journ. Chem. Soc. **107**, 260 (1915).

³⁾ Ber. **28**, 2023 (1895).

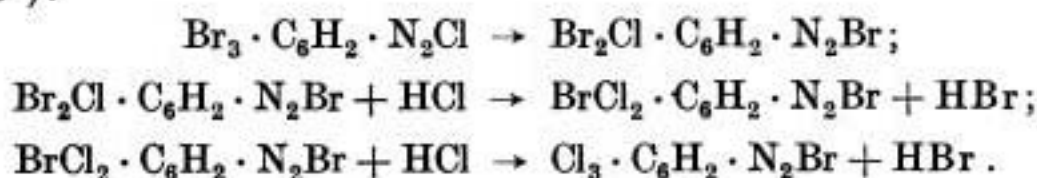
Hydrazinsalzen mit zwei Mol. Säure, saure Diazoniumhaloide¹⁾ namentlich wenn der Benzolkern bereits halogenisiert ist; z. B. $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl}$, $\text{HCl} + 4 \text{H}_2\text{O}$. Diese Salze könnte man folgendermaßen formulieren:



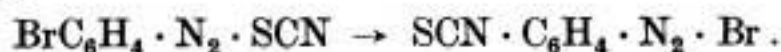
Doch verliert das zweite Stickstoffatom schon durch Wasser seine säurebindende Kraft; denn in wässrigen Lösungen sind derartige Salze total in einfache, normale Haloidsalze und freie Salzsäure gespalten. Ferner bilden solche Diazoniumhaloide, die sich leicht in Eisessig und Phenolen lösen, bisweilen auch feste Additionsprodukte²⁾ von der Form



Sehr eigentümlich ist die bei halogenisierten Diazoniumhaloiden auftretende Atomwanderung zwischen gewissen Halogenatomen des Benzolkerns und Halogenatomen des Diazoniumstickstoffs. Die in Para- und Ortho- (nicht aber in Meta-) Stellung befindlichen Bromatome des Benzolkerns werden bei bromierten Diazoniumchloriden gegen das ionisierbare Chloratom ausgetauscht, so daß chlorierte Diazoniumbromide entstehen; bei Anwesenheit überschüssiger Salzsäure (Chlorionen) werden schließlich alle Ortho- und Para-Bromatome des Benzolkerns durch Chlor ersetzt³⁾:



Ganz analog werden chlorierte und bromierte Diazoniumrhodanide in Rhodandiazoniumchloride bzw. -bromide umgelagert⁴⁾; z. B.



Diese Umlagerung erfolgt rasch im festen Zustande und in alkoholischer Lösung, sehr langsam in wässriger Lösung; sie voll-

¹⁾ Ber. **30**, 1154 (1897); **31**, 2055 (1898).

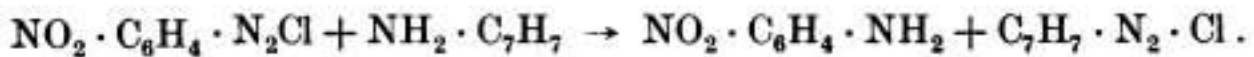
²⁾ Ber. **31**, 2053 (1898).

³⁾ Hantzsch, Ber. **30**, 2334 (1897).

⁴⁾ Hantzsch u. B. Hirsch, Ber. **29**, 947 (1896); Hirsch, Ber. **31**, 1253 (1898).

zieht sich nicht bei den dissoziierten, sondern bei den undissoziierten Molekülen. Dagegen wird das im Benzolkern vorhandene Jod nicht gegen Chlor oder Rhodan ausgetauscht; denn Joddiazoniumrhodanide und selbst Trijoddiazoniumchlorid lassen sich nicht umlagern. Ebenso wenig vermag das Fluor der Diazoniumfluoride in den Kern einzuwandern, da auch Tribromdiazoniumfluorid kein Fluordiazoniumbromid erzeugt¹⁾.

Eine andere Atomwanderung bei Diazoniumsalzen ist bereits von Griess beobachtet und von Schraube und Fritsch²⁾ näher verfolgt worden: gewisse Diazoniumsalze reagieren mit gewissen Anilinsalzen unter partiellem Austausch zwischen Diazonium und Amid, z. B.:



Durch eine ähnliche partielle Umlagerung von Diazoniumchlorid mit p-Chlor- bzw. Bromanilin zu p-Chlor- bzw. Bromdiazoniumchlorid und Anilin ist es auch zu erklären, daß z. B. aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl} + \text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ nicht nur Monobromdiazaminobenzol, sondern auch Dibromdiazaminobenzol (aus dem gebildeten $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{Cl} + \text{BrC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$) entsteht³⁾. Eine befriedigende Erklärung dieser Art von Umlagerungen steht noch aus.

Diazoniumhydrate $\text{Ar} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH}$ sind nur in wässriger Lösung durch Umsetzung der Diazoniumchloride mit Silberoxyd oder der Sulfate mit Baryt erhältlich. Sehr zersetzlich; beim Eindunsten selbst bei 0° zum geringeren Teil in Phenole, zum größeren Teil in Harze übergehend⁴⁾; der optische Nachweis⁵⁾ der Diazoniumhydrate ist schon oben erwähnt (S. 18). Durch Leitfähigkeit und durch Verseifungsgeschwindigkeit (Katalyse von Methylacetat) als echte Hydroxylbasen erkannt⁶⁾, deren Stärke im allgemeinen durch Einführung von Methyl (und auch Methoxyl) in den Benzolrest gesteigert, durch Einführung von Halogenen und Nitrogruppen gemindert wird⁷⁾. Es ergaben sich z. B. folgende Affinitätskonstanten bei 0°:

¹⁾ Ber. **36**, 2069 (1903).

²⁾ Ber. **29**, 287 (1896).

³⁾ Ber. **30**, 1412 (1897).

⁴⁾ Hantzsch, Ber. **31**, 340 (1898).

⁵⁾ Hantzsch u. Lifschitz, Ber. **45**, 3011 (1912).

⁶⁾ Hantzsch u. Davidson, Ber. **31**, 1612 (1898).

⁷⁾ Hantzsch u. A. Engler, Ber. **33**, 2147 (1900).

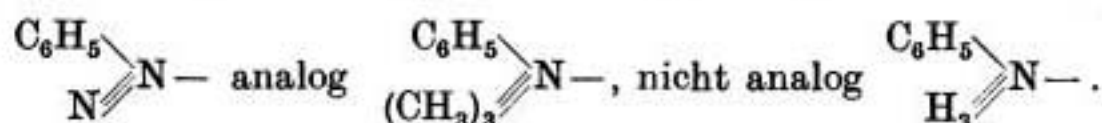
Pseudocumoldiazoniumhydrat	$(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N}_2\text{OH}$	} K unbestimmbar groß, wie bei den Alkalien
Anisoldiazoniumhydrat	$\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{OH}$	
Gewöhnliches Diazoniumhydrat	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{OH}$	K = 0,123
Parabrom- „	$\text{BrC}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{OH}$	K = 0,0149
2,4-Dibrom- „	$\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}_2\text{OH}$	K = 0,0136

Diazoniumhydrate sind also ausgesprochene Basen, deren Stärke von der des Ammoniaks bis zu der der Alkalien wächst.

Mit dem Nachweis, daß die Hydrate ArN_2OH in wässriger Lösung weitgehend in die Ionen ArN_2^+ und OH^- dissoziiert sind, erledigen sich auch die von Walther und Brühl (s. S. 15) dem

Diazobenzol zuerteilten Formeln $\text{Ar} \cdot \text{N} = \text{N} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ und $\text{Ar} \cdot \text{NH} \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix}$, da dieselben (ganz abgesehen von ihrer sonstigen Unwahrscheinlichkeit) nicht einmal die Hydroxylgruppe enthalten.

Diazoniumionen. Die Diazoniumsalze zeigen dieselbe große Tendenz zur Ionenbildung wie die Ammonium- und die Alkalisalze; auch Alkohol wirkt in demselben (geringeren) Grade dissoziierend auf Diazoniumsalze wie auf Alkalisalze. Das „Diazonium“ ist ein zusammengesetztes Alkalimetall, dessen Ionenreaktionen denen der übrigen Ammoniumionen ähnlich sind, also speziell denen der Kaliumionen näherstehen als denen der Natriumionen. Alle einfacheren Diazoniumionen sind farblos; nur die des Di- und Trijodbenzoldiazoniums und komplizierter gebaute, wie die des Anilindiazoniums und des Fluorendiazoniums, sind gelb. Ganz besonders ist darauf aufmerksam zu machen, daß das Phenyl-diazonium alle Eigenschaften der sogenannten quaternären Ammoniumionen (richtiger der Ammoniumionen ohne Ammoniumwasserstoffatome) besitzt, und daß es deshalb nicht dem schwach positiven Phenylammonium (Anilinium), sondern dem sehr stark positiven Phenyltrimethylammonium gleicht¹⁾.



Dies zeigt sich schon rein chemisch durch das Verhalten gegen Halogene, besonders gegen Brom, das nicht im Benzolkern substituiert, sondern lediglich addiert wird unter Bildung von Per-

¹⁾ Hantzsch, Ber. 48, 1344 (1915).

bromiden. Bewiesen wird diese Auffassung, d. i. die Existenz des unveränderten (also nicht hydratisierten) Diazoniums ArN_2^+ auch in der wässrigen Lösung durch eine sehr große Wanderungsgeschwindigkeit¹⁾, die gemäß Bredigs²⁾ Untersuchungen ausschließlich für sogenannte quaternäre Ammoniumionen charakteristisch ist.

In diesen Tatsachen, namentlich in den letzterwähnten, ist in Verbindung mit Goldschmidts³⁾ Nachweis von der Salznatur der Diazoniumverbindungen und Bambergers⁴⁾ Nachweis von der neutralen Reaktion der wässrigen Lösungen der exakte Nachweis dafür enthalten, daß das Diazonium ein echtes (nicht abnormes) quaternäres Ammonium ist und auch als ein solches Ion $\text{Ar}-\text{N}^+$

$\begin{array}{c} || \\ \text{N} \end{array}$ in wässriger Lösung besteht⁵⁾, d. h. hiermit ist der Beweis für die Blomstrandschen Formeln erbracht⁶⁾.

II. Diazoverbindungen $\text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{R}.$

Daß alle Diazokörper, die nicht Diazoniumsalze sind, echte organische Verbindungen darstellen und wegen ihrer direkten Beziehungen zu den echten Azokörpern einerseits und den Hydrazinen andererseits die obige, azoähnliche Struktur besitzen, ist seit Kekulé und E. Fischer so allgemein anerkannt und auch für die nur in einer einzigen Form auftretenden Verbindungen so wenig in Frage gestellt worden, daß der Beweis hierfür an dieser Stelle nicht gegeben zu werden braucht. Um so lebhafter ist aber die obige Formel seit der Entdeckung der Diazoisomerie für die eine der beiden isomeren Reihen bestritten und durch Aufstellung fast aller überhaupt konstruierbaren Strukturformeln der sterischen Auffassung bis zum äußersten ausgewichen worden (s. Historisches und S. 33).

¹⁾ Hantzsch u. Davidson, Ber. **31**, 1613 (1898).

²⁾ Zeitschr. phys. Chem. **13**, 289 (1894).

³⁾ Ber. **23**, 3220 (1890).

⁴⁾ Ber. **32**, 3633 (1899).

⁵⁾ Die Tatsache, daß sich aus lauter „negativen“ Gruppen ($\text{C}_6\text{H}_5 + 2\text{N}$) ein stark positives Radikal (Ion) herstellen läßt, ist zwar sehr eigentümlich, aber doch nicht ohne Analogie. Denn auch Diphenyljodonium ($2\text{C}_6\text{H}_5 + \text{J}$) gibt bekanntlich ein „zusammengesetztes Metall“.

⁶⁾ Über Werners Betrachtungen zur Diazonium-Formel vgl. Ann. **322**, 290 (1902).

a) Isomere Diazoverbindungen $\text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot (\text{OMe}, \text{SO}_3\text{Me}, \text{CN})$.

Isomerie ist nur bei 3 Gruppen mit Sicherheit nachgewiesen worden, nämlich bei den Diazotaten (Metallsalzen des Diazobenzols) $\text{Ar} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OMe}$, den Diazosulfonaten $\text{Ar} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{SO}_3\text{Me}$ und den Diazocyaniden $\text{Ar} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{CN}$. Die vermeintliche Isomerie bei Diazoaminokörpern¹⁾ und bei Diazothiosulfonaten²⁾ beruht auf einem Irrtum. Auch andere Isomerieerscheinungen auf dem Gebiet der Azokörper³⁾ sind auf Strukturisomerie zurückgeführt worden⁴⁾. Die 3 obenerwähnten Gruppen sind also für die Theorie der Diazokörper von grundlegender Bedeutung. Dieselben entstehen sämtlich aus Diazoniumsalzen nach der empirisch einfach zu formulierenden Gleichung durch Einwirkung von Kali, Kaliumsulfid oder Kaliumcyanid:



Die primär entstehenden Isomeren wurden empirisch, ohne Rücksicht auf die Natur der Isomerie, als normale Diazoverbindungen, die sekundär (durch Umlagerung der normalen) gebildeten Isomeren als Isodiazoverbindungen bezeichnet.

Von der für alle Diazokörper ohne Isomerie anerkannten Formel $\text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{R}$ ausgehend, soll nun gezeigt werden:

1. daß normale und Isodiazoverbindungen einander statisch in allen wesentlichen Punkten so ähnlich sind, wie dies durch eine und dieselbe strukturidentische Formel $\text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{R}$ ausgedrückt wird, und daß zudem jede andere Formel derart ausgeschlossen werden kann, daß wieder nur die allgemein angenommene Diaziformel übrigbleibt;

2. daß normale und Isodiazokörper sich dynamisch in ähnlicher Weise unterscheiden, wie dies für stereoisomere Verbindungen (namentlich Oxime) bereits bekannt ist, und daß dieser Unterschied nur durch die Auffassung der normalen Körper als Syndiazoverbindungen

$$\begin{array}{c} \text{Ar} \cdot \text{N} \\ \vdots \\ \text{R} \cdot \text{N} \end{array}$$
 und der Isokörper als Antidiazoverbindungen

$$\begin{array}{c} \text{Ar} \cdot \text{N} \\ \vdots \\ \text{N} \cdot \text{R} \end{array}$$
 befriedigend ausgedrückt werden kann.

¹⁾ Hantzsch, Ber. **27**, 1857 (1894); berichtigt durch Bamberger, Ber. **27**, 2569 (1894).

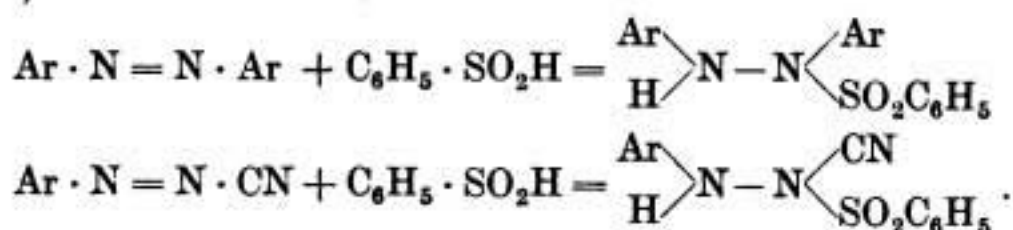
²⁾ Tröger u. Ewers, Journ. pr. Chem. **62**, 369 (1900); berichtigt durch Hantzsch u. Dybowski, Ber. **35**, 268 (1902).

³⁾ Bamberger, Ber. **28**, 837 (1895).

⁴⁾ Hantzsch, Ber. **28**, 1124 (1895).

1. Gemeinsame Eigenschaften der isomeren Diazoverbindungen.

Normale und Isodiazotate $\text{Ar} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OMe}$ sind farblose Salze, die beide in wässriger Lösung die isomeren Anionen ArN_2O bilden, daneben aber noch hydrolysiert sind (die Normaldiazotate stärker, die Isodiazotate schwächer). Beide depolarisieren eine Wasserstoffelektrode¹⁾ nicht. Die beiden Salzreihen zeigen überhaupt einen weitgehenden Parallelismus mit den stereoisomeren Reihen der Syn- und Antialdoximsalze: $\text{R} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OMe}$ ist analog $\text{R} \cdot (\text{CH}) : \text{N} \cdot \text{OMe}$. Normale und Isodiazosulfonate $\text{ArN}_2\text{SO}_3\text{Me}$ sind farbige Salze, die beide in wässriger Lösung in zwei Ionen zerfallen, und deren isomere Anionen ArN_2SO_3 farbig (gelb bis rotgelb) sind. Normale und Isodiazocyanide ArN_2CN sind farbige, an sich indifferente und in allen indifferenten Lösungsmitteln unzersetzt lösliche, niedrig schmelzende, echte organische Verbindungen. Ferner verlaufen alle chemischen Veränderungen des Diazokomplexes (solange derselbe nicht eliminiert wird) bei normalen Diazokörpern gleichartig wie bei Isodiazokörpern: Normale Diazotate werden wie Isodiazotate glatt zu Hydrazinen reduziert, durch Benzoylchlorid in benzoyle Säureanilide und durch Oxydationsmittel in nitraminsäure Salze $\text{Ar} \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{OMe}$ verwandelt. Ähnliches gilt von den isomeren Diazosulfonaten. Ferner werden normale Diazocyanide nicht nur unter denselben Bedingungen wie Isodiazocyanide durch Aufspaltung der Cyangruppe in Diazoamide, Diazoiminoäther usw. verwandelt, sondern sie addieren sich auch direkt, ohne sich vorher zu isomerisieren, genau wie die Isodiazocyanide und wie Azobenzol mit Benzolsulfonsäure zu farblosen Additionsprodukten vom Typus des Hydrazobenzols²⁾.



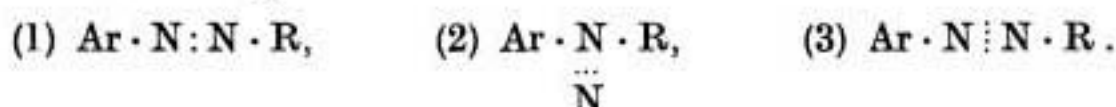
Die normalen Diazocyanide verhalten sich also wie echte Azokörper auch unter solchen Bedingungen, unter denen Umlagerung nachweislich ausgeschlossen ist.

¹⁾ P. de Bottens, Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 332 (1902).

²⁾ Hantzsch u. Glogauer, Ber. 30, 2548 (1897).

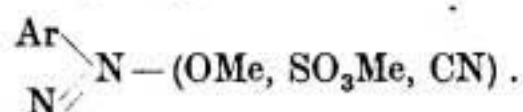
Aus dieser Gleichartigkeit des Verhaltens aller 3 Gruppen von Isomeren folgt zunächst, daß die Ursache der Isomerie nur in einer gleichartigen Veränderung des allen 3 Gruppen gemeinsamen Diazokomplexes ArN_2 und nicht in der Natur der mit dem Diazokomplex verbundenen Radikale $\text{R}(\text{OK}, \text{SO}_3\text{K}, \text{CN})$ zu suchen ist; daß also solche Strukturformeln hinwegfallen, die sich nur für eine einzige Gruppe (z. B. die Diazotate), nicht aber auch für die beiden übrigen Gruppen konstruieren lassen.

Für Verbindungen ArN_2R kann es aber nur 3 verschiedene Strukturformeln geben:



Die erste Formel ist, wie jetzt allgemein zugegeben wird, die der Isodiazokörper. Da nun nach dem vorhergehenden verschiedene Normaldiazokörper (z. B. die Cyanide) ihrem Verhalten nach ebenfalls nur diese Azoformel besitzen können, so folgt schon hieraus dieselbe Formel $\text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{R}$ für alle Normalkörper und damit die Strukturidentität aller isomeren Diazokörper.

2. Widerlegung der Diazoniumformel



Zur Beurteilung der anfangs ziemlich verbreiteten Ansicht, daß die normalen Diazokörper Diazoniumverbindungen seien, ist von der Tatsache auszugehen, daß das Diazonium ein echtes, stark positives Ammonium (also ein zusammengesetztes Alkalimetall) ist, so daß alle seine Verbindungen den Ammonium- und Alkaliverbindungen gleichen sollten; zweitens ist zu berücksichtigen und nachzuweisen, daß Verbindungen vom Verhalten der normalen Diazokörper sich bei einem Ammonium oder Alkalimetall finden.

α) Die normalen Diazotate können nicht die Formel von Diazoniumsalzen $\text{Ar} \cdot \underset{\text{N}}{\text{N}} \cdot \text{OMe}$ besitzen. Diazoniumhydrate sind starke Basen, manche derselben so stark wie die Alkalien. Derartige starke Basen $\text{R} \cdot \text{OH}$ verhalten sich aber niemals gegenüber anderen Basen als Säuren; sie bilden speziell

niemals in wässriger Lösung Salze von der Form $\text{R} \cdot \text{OMe}$, in denen das ursprüngliche, sehr stark positive Kation R durch einfachen Zutritt von Sauerstoff zum Anion RO geworden wäre. Derartige Verbindungen müßten sich, wenn sie existierten (z. B. NaOAg , $(\text{CH}_3)_4\text{N} \cdot \text{OK}$), überhaupt nicht wie Salze, sondern wie Basenanhydride, also wie KOK verhalten; sie würden bei Anwesenheit von Wasser weder entstehen noch bestehen können. Nun sind aber die normalen Diazotate ArNNOMe echte Salze, die sich von einem zwar schwach, aber doch deutlich sauren Hydrate ArNNOH ableiten, das als Säure den Oximen $\text{Ar} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{OH}$ ähnelt; sie bilden sich ferner unter starker Wärmeentwicklung in wässrigen Lösungen und bestehen auch als solche (allerdings meist mit erheblicher Hydrolyse wie die Oximsalze) in wässriger Lösung¹⁾. Dies gilt selbst für Diazohydrate, die, wie Anisoldiazoniumhydrat, so stark wie Natron sind; auch diese werden durch Kali in Diazotate, z. B. $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OK}$, verwandelt, während doch eine Base wie Natron nicht als Säure gegenüber Kali reagiert. — Auch der Vergleich des Diazoniums mit einem Metall, dessen Hydrat gleichzeitig als Säure und als Base fungieren kann²⁾, ist nicht zutreffend. Denn die Diazoniumhydrate verhalten sich ganz anders wie Tonerde, Zink-, Blei-, Zinnhydroxyd, die als sogenannte amphotere Elektrolyte sowohl mit Säuren als auch mit Alkalien Salze bilden. Erstens sind derartige Metallhydrate als Basen weit schwächer positiv als Diazoniumhydrate, und zweitens sind sie als Säuren weit schwächer negativ als normale Diazohydrate; denn ihre Alkalisalze sind so unbeständig, daß sie zum Teil gar nicht in fester Form erhalten werden können³⁾. Die stark positiven Diazoniumionen $\text{Ar} \cdot \overset{\text{N}^+}{\underset{\text{N}}{\text{N}}}$ können also nicht durch einfachen Zutritt von Sauerstoff (ohne Umlagerung) in die deutlich negativen Ionen $\text{Ar} \cdot \overset{\text{N} \cdot \text{O}'}{\underset{\text{N}}{\text{N}}}$ der normalen Diazotate umgewandelt werden.

Die Diazoniumformel der normalen Diazotate würde auch deshalb ein Unikum darstellen, weil nach ihr das Diazoniumhydrat durch Alkalien nicht nur nicht zerstört, sondern umgekehrt stabil

¹⁾ Hantzsch u. Gerilowski, Ber. **29**, 746 (1896).

²⁾ Bamberger, Journ. pr. Chem. **51**, 589 (1895).

³⁾ Hantzsch, Zeitschr. anorg. Chem. **30**, 289 (1902).

gemacht würde, während, wie weiter unten ausgeführt werden wird, alle Ammoniumhydrate mit mehrfacher Bindung am Ammoniumstickstoff durch Alkalien zerstört bzw. isomerisiert werden. Die Diazoniumformel $\text{Ar} \cdot \text{N}(\text{OMe}) : \text{N}$ kann also den normalen Diazotaten nicht zukommen.

β) Die normalen Diazosulfonate können nicht die Formel von Diazoniumsulfonaten $\text{Ar} \cdot \text{N} \cdot \text{SO}_3\text{Me}$ oder $\begin{smallmatrix} \text{Ar} \cdot \text{N} \cdot \text{SO}_3\text{Me} \\ \vdots \\ \text{N} \end{smallmatrix}$ besitzen. Diazonium wird als Sulfiten oder $\text{Ar} \cdot \text{N} \cdot \text{OSO}_2\text{Me}$ $\begin{smallmatrix} \vdots \\ \text{N} \end{smallmatrix}$ besitzen. Diazonium wird als echtes Ammonium ebensowenig wie die Alkalimetalle Sulfonsäuren bilden können, sondern nur Sulfite. Aber selbst wenn man für festes Kaliumsulfit die Formel $\text{K} - \text{SO}_3\text{K}$ annehmen wollte, so sind doch die beiden Metallatome des Sulfits in wässriger Lösung abdissoziiert; das Salz ist in 3 Ionen SO_3 und 2 K gespalten. Daher sollte ein „Diazoniumkaliumsulfit“ auch in die 3 Ionen SO_3 , K und ArN_2 gespalten sein. Die Salze $\text{ArN}_2\text{SO}_3\text{K}$ sind aber nur in die 2 Ionen ArN_2SO_3 und K gespalten und zeigen auch tatsächlich, solange diese Ionen (in alkalischer Lösung) intakt bleiben, weder die Reaktionen der Diazoniumsalze (z. B. die Empfindlichkeit gegen Alkalien) noch die der Sulfite¹⁾, — womit die obigen Formeln hinfällig werden. Außerdem sind die normalen Diazosulfonate und ihre Ionen intensiv farbig, während Benzoldiazoniumsalze mit farblosen Anionen (wie SO_3) farblos sind. Auch dies kann nicht durch die obigen Formeln, sondern nur durch die azoähnliche Formel $\text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{SO}_3\text{Me}$ ausgedrückt werden, die ein azoähnliches und deshalb farbiges Ion enthält.

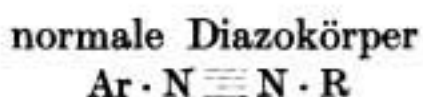
γ) Die normalen Diazocyanide können nicht die Formel von Diazoniumcyaniden $\text{Ar} \cdot \text{N} \cdot \text{CN}$ $\begin{smallmatrix} \vdots \\ \text{N} \end{smallmatrix}$ besitzen. Dieser Nachweis kann besonders scharf geführt werden. Da alle Diazoniumsalze (von den Salzen der stärksten Säuren bis zu denen der schwächsten Säuren) den Alkali- bzw. Ammoniumsalzen gleichen, so sollten die echten Diazoniumcyanide dem Kaliumcyanid analog sein. Tatsächlich sind aber die festen, wasserfreien, normalen Diazocyanide von der Formel ArN_2CN den Alkalicyaniden völlig unähnlich; sie sind in Wasser nicht äußerst leicht, sondern sehr

¹⁾ Hantzsch, Ber. 27, 3529 (1894).

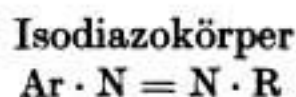
schwer löslich, dafür aber in allen organischen Flüssigkeiten, in denen die Alkalicyanide unlöslich sind, sehr leicht löslich; sie sind ferner nicht farblos, sondern intensiv farbig; sie sind sogar gegenüber Säuren so widerstandsfähig, daß manche hierbei überhaupt keine Blausäure entwickeln; sie verhalten sich endlich auch elektrochemisch nicht wie Kaliumcyanid bzw. wie normale Salze; sie sind mit einem Worte überhaupt keine Salze, also auch keine Diazoniumcyanide, sondern echte Azokörper.

3. Widerlegung der Formel $\text{Ar} \cdot \text{N} \equiv \text{N} \cdot \text{R}$.

Diese Formel ist von Bamberger und V. Meyer erwähnt, sowie von Oddo vorgeschlagen, aber von keiner Seite ernstlich verteidigt worden. Sie würde, ohne irgendeinen Vorzug zu bieten, ein völlig neues Isomerieprinzip einführen. Denn danach würden



und



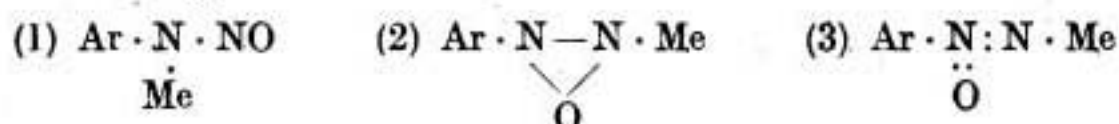
einen gänzlich neuen Isomeriefall darstellen, den man als „Isomerie durch Wechsel der Valenz“ — oder kürzer als „Valenzisomerie“ bezeichnen könnte. Aber wenn man diese Möglichkeit zugäbe, so ist einzuwerfen, daß die Verbindungen des dreiwertigen Stickstoffs von denen des fünfwertigen (wie die Verbindungen jedes Elements von verschiedener Valenz) bekanntlich einander sehr unähnlich sind, während normale und Isodiazokörper einander gerade sehr ähnlich sind.

Ferner sollten die normalen Diazohydrate $\text{Ar} \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{OH}$, wie die Diazoniumhydrate $\begin{array}{c} \text{Ar} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{N} \cdot \text{OH}$, basische Hydrate sein; die normalen Diazotate leiten sich aber umgekehrt von einem sauren Diazohydrate ab u. a. m. Diese Formel kommt also ebenso wie die Diazoniumformel für die normalen Diazokörper nicht in Betracht.

4. Widerlegung spezieller Diazotatformeln.

Während für die isomeren Diazosulfonate und Diazocyanide nur die strukturidentischen Formeln $\text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot (\text{SO}_3\text{Me}, \text{CN})$ möglich sind, könnten, rein formal betrachtet, für die isomeren Diazotate und Diazohydrate außer der Formel $\text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OMe}(\text{H})$ auch

noch andere Strukturformeln konstruiert werden, nämlich beispielsweise folgende:



Derartige Formeln sind natürlich schon deshalb ganz unwahrscheinlich, weil danach die Isomerie zwischen Normal- und Isodiazotaten von ganz besonderer und anderer Art wäre wie die Isomerie zwischen Normaldiazosulfonaten und Isodiazosulfonaten (bzw. zwischen den Diazocyaniden); tatsächlich sind aber Entstehung und Verhalten aller Normaldiazoverbindungen (also auch der Normaldiazotate) einander analog und ihre Beziehungen zu den entsprechenden Isodiazoverbindungen ganz gleichartig.

Der Beweis für die Kekulé'sche Diazotatformel $\text{Ar} \cdot \text{N} = \text{N} - \text{OMe}$ beruht nun einfach darauf, daß nur die Azatformel $\text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OMe}$ mit allen Reaktionen der Normaldiazotate ungezwungen vereinbar ist, so z. B. mit ihrem Übergang in Azofarbstoffe durch Kupplung, in Isodiazotate $\text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OMe}$ durch Isomerisation, in echte Diazoäther $\text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OCH}_3$ durch Alkylierung, also in lauter Körper mit der Azogruppe $\text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} -$. Umgekehrt sind die obigen Formeln 1, 2 und 3 mit dem Verhalten der Normaldiazotate unvereinbar: denn während die Normaldiazotate alle typischen Diazoreaktionen zeigen, wären sie danach überhaupt keine Diazoverbindungen mehr. Ihre Bildung aus Diazoniumsalzen und ihre sämtlichen Umsetzungen würden nur äußerst kompliziert zu formulieren sein und ganz anders verlaufen, als die doch tatsächlich völlig analogen Vorgänge bei Normal-Diazosulfonaten und Cyaniden. Endlich wären die Normaldiazotate nach obigen Formeln als eine eigenartige Gruppe von Iminokörpern (etwa als Iminonitrobenzole) aufzufassen; tatsächlich zeigen sie keine einzige Reaktion der Iminokörper; sie spalten nicht Ammoniak ab und bilden weder bei der Alkylierung Stickstoffäther mit der Gruppe NCH_3 noch bei der Acylierung Derivate mit der Gruppe NCOC_6H_5 , was doch sogar die Isodiazotate (entsprechend ihrer Tautomerie als Nitrosamine) tun. Es spricht also keine einzige Tatsache für diese Formeln; vielmehr sprechen alle Tatsachen dagegen.

Fast dieselben Gründe lassen sich auch gegen die — übrigens schon auf S. 26 widerlegten — Diazobenzolformeln von Brühl und Walther geltend machen. Das heißt: Auch für die Normal-

diazotate ist die übliche Azoformel $\text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OMe}$ die einzig mögliche.

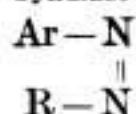
Oder allgemein: Alle Normaldiazoverbindungen und Isodiazoverbindungen sind strukturidentisch gemäß der Formel $\text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{R}$

Hieraus ergibt sich nach den Entwicklungen auf S. 30 als einzige Erklärung ihrer Verschiedenheit die Annahme, daß sie stereoisomer sein müssen.

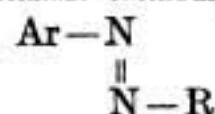
b) Die Stereoisomerie der Diazokörper

läßt sich in der Tat aus den Unterschieden zwischen Normal- und Isodiazokörpern auf Grund derselben Prinzipien ableiten, nach denen die Konfiguration der stereoisomeren Äthylenkörper und Oxime bestimmt worden ist, und zwar mit dem in den folgenden Formeln zusammengefaßten Ergebnis:

Normale = Syndiazoverbindungen

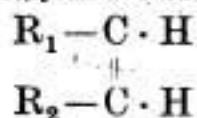


Iso = Antidiazoverbindungen

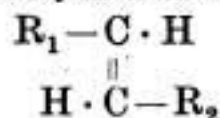


wodurch die tatsächlich vorhandene Analogie der Syndiazokörper mit den Cis-Äthylenkörpern und die der Antidiazokörper mit den Transäthylenkörpern (Ersatz von CH''' durch N''') unmittelbar zum Ausdruck kommt:

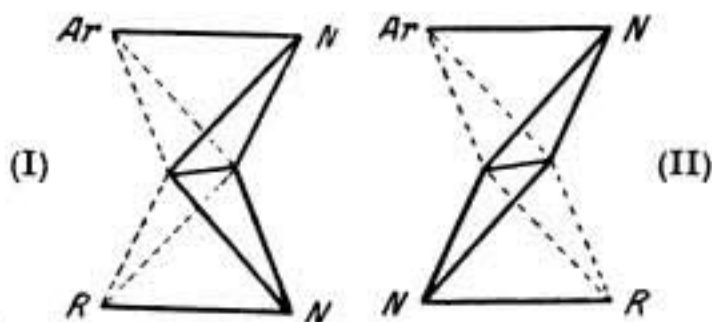
Cis-Äthylenverbindungen



Trans-Äthylenverbindungen



Mit den bekannten Tetraedermodellen läßt sich diese Analogie und damit die Konfiguration der stereoisomeren Diazokörper durch die Annahme versinnbildlichen, daß das dreiwertige Stickstoffatom mindestens unter gewissen Bedingungen seine drei „Valenzeinheiten“ nach drei Ecken eines Tetraeders richte, und sich selbst in der vierten Tetraederecke befinde. Danach erscheinen „Doppelstickstoffverbindungen“ (Diazoverbindungen) als Doppeltetraeder mit einer gemeinsamen Kante; und ihre Stereoisomeren können durch die folgenden Modelle veranschaulicht werden.

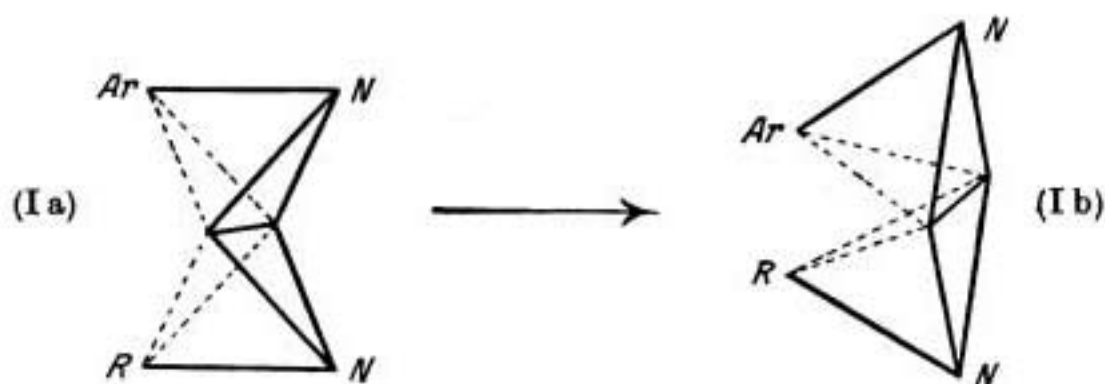


In derartigen Modellen liegt — trotz der ihnen wie jedem

„Bilde“ anhaftenden Unzulänglichkeit — doch ein unmittelbarer Ausdruck nicht nur gewisser Analogien, sondern auch gewisser Verschiedenheiten zwischen Stickstoff- und Kohlenstoffverbindungen.

In den gesättigten Kohlenstoffmolekeln (Methanderivaten) liegt das Kohlenstoffatom zentral; auch in den ungesättigten Kohlenstoffmolekeln (Äthylen-Acetylen-Benzolderivaten) ist diese Lage modifiziert erhalten geblieben; alle Kohlenstoffmolekeln sind also möglichst symmetrisch gebaut. Demgegenüber liegt, wenigstens bei allen in dieser Hinsicht erfolgreich untersuchten ungesättigten Stickstoffmolekeln das Stickstoffatom azentrisch und asymmetrisch. Man kann danach die Diazokörper wie die Oxime mit dem treffenden Worte des Physiologen C. Ludwig figürlich als Verbindungen mit einem „schiefen“ Stickstoffatom bezeichnen.

Auch die besondere Unbeständigkeit und Leichtigkeit des Zerfalls der Synkörper läßt sich durch diese Modelle unter der zwar hypothetischen, aber doch vielfach zweckmäßigen Vorstellung erklären, daß die Einzelvalenzen sich als gerichtete Kräfte nicht unter einem Winkel, sondern gemäß der v. Baeyerschen Spannungstheorie, unter Ausgleich hierbei etwa erzeugter Spannungen geradlinig zu verbinden streben. Dieser Fall ist nun, wie die obigen Modelle zeigen, gerade bei den Syndiazokörpern verwirklicht. Dieselben werden also, wie die folgenden Modelle veranschaulichen, vom Zustand Ia in den Zustand Ib überzugehen streben.



Das Modell (II) der Antidiazokörper weist derartige Spannungen nicht auf, die zwei Stickstoffvalenzen sind von vornherein geradlinig verbunden.

Hierdurch kommt ein bei den stereoisomeren Doppelkohlenstoffverbindungen nicht vorhandener Unterschied zwischen den stereoisomeren Doppelstickstoffverbindungen zum Ausdruck, der die Verschiedenheit zwischen Syn- und Antidiazokörpern vergrößert.

Die Syndiazokörper erscheinen danach im Modell als besonders stark gespannte, also als besonders labile Moleküle, die besonders leicht in die nicht gespannten Antikörper übergehen werden; sie besitzen aber auch nach dem Modell (I b) die beiden mit den Stickstoffatomen verbundenen Gruppen in besonders großer Nähe; sie zerfallen daher besonders leicht im Sinne der Gleichung $\text{ArN}_2\text{R} = \text{ArR} + \text{N}_2$.

Endlich veranschaulicht das Modell I b der Synkonfiguration, daß die ihm entsprechenden Körper nur bei besonders günstiger Beschaffenheit (Kleinheit) der sehr nahe beieinander befindlichen Gruppen Ar und R existieren werden, und daß in der Regel, namentlich bei größerem Umfange der veränderlichen Gruppe R, für dieselbe nicht Platz genug zwischen den 2 Stickstoffatomen sein wird; alsdann muß aus der Synkonfiguration wegen sterischer Hemmungen die Antikonfiguration spontan durch Umschlag erzeugt werden. In der Tat sind nur Syndiazotate und Syndiazocyanide, wo $\text{R} = \text{OMe}$ bzw. CN , also sehr klein ist, relativ stabil; Syndiazosulfonate, wo $\text{R} = \text{SO}_3\text{Me}$, sind schon unbeständiger, und die übrigen Synkörper, z. B. Syndiazosulfone, Syndiazaminokörper (wo $\text{R} = \text{SO}_2\text{Ar}$, NHAr) usw. anscheinend gar nicht existenzfähig.

c) Konfigurationsbestimmung der stereoisomeren Diazokörper.

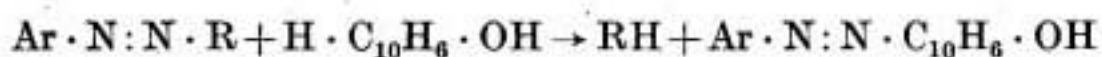
1. Durch graduell verschiedene Reaktionsfähigkeit.

Entsprechend den obigen Stereoformeln besitzen die Syn-(Cis-)diazokörper gleich den Cis-Äthylenkörpern eine weniger symmetrische Formel als die Anti-(Trans-)diazokörper bzw. die Trans-Äthylenkörper. Genau wie die Cis-Äthylenkörper im Vergleich mit den Trans-Äthylenkörpern müssen also die Syndiazokörper die labilen Isomeren mit größerem Energiegehalt, die Antidiazokörper die stabilen Isomeren mit geringerem Energiegehalt sein. Diese Beziehungen bestehen tatsächlich zwischen der normalen und der Isodiazoreihe; erstere entspricht gewissermaßen der Maleinsäure, letztere der Fumarsäure. Von 2 isomeren Diazokörpern ist der normale „Syn“-körper stets zersetzlicher bzw. explosibler als der isomere „Anti“-körper (Konfigurationsbestimmung durch Explosibilität). Aus demselben Grunde ist er auch reaktionsfähiger; er wird leichter zu Hydrazinen reduziert, leichter zu Nitraminen

oxydiert und leichter in acylierte Säureamide verwandelt. Die leichtere Reduzierbarkeit ist besonders scharf an dem Verhalten gegen alkalische Zinnoxidullösungen zu erkennen¹⁾, so daß die Verwendung von diesem Reagens geradezu als chemische Methode zur Unterscheidung von Syn- und Antidiazotaten angesehen werden kann. Unter geeigneten Bedingungen entwickeln in diesem Falle nämlich die Syndiazotatlösungen Stickstoff, während die Antidiazotatlösungen unverändert bleiben²⁾. Auch physikalisch unterscheiden sich Synkörper von den Antikörpern (wieder analog den Cis-Äthylenkörpern) durch größere Löslichkeit und tieferen Schmelzpunkt.

2) Durch Farbstoffbildung (Kupplung).

Auch die später ausführlich zu behandelnde „Kupplung“, d. i. die Umsetzung von Diazokörpern mit Phenolen und Anilinen zu Azofarbstoffen, z. B.



verläuft bei Syndiazokörpern stets rascher als bei Antidiazokörpern. Diese Reaktion bildet natürlich nur einen Spezialfall der unter 1. erwähnten, ist aber zu der diagnostisch einfachsten und wichtigsten Methode der Konfigurationsbestimmung der stereoisomeren Diazokörper geworden³⁾. Sie versagt nie im Falle der Existenz beider Isomeren; doch darf sie nicht, wie dies bisweilen geschehen ist, dahin verallgemeinert werden, als ob nur die normale Reihe, die Isoreihe aber gar nicht kupple. Denn es gibt neben kaum oder sehr langsam kuppelnden Isodiazokörpern (z. B. $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{CN}$, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{SO}_3\text{K}$) auch ziemlich rasch kuppelnde (z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \cdot \text{OK}$ und $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{CN}$) und sogar sehr rasch kuppelnde (z. B. $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OK}$). Die Kupplung ist also bei fehlender Isomerie nur mit Vorsicht zur Konstitutionsbestimmung zu verwerten und hat deshalb bisweilen, z. B. bei den Diazoäthern (s. diese), zu unrichtigen Schlüssen geführt. Denn wie die meisten chemischen Reaktionen, so weist auch die Farbstoffbildung für Synkörper und

¹⁾ Hantzsch u. Vock, Ber. **36**, 2065 (1903); vgl. Eibner, Ber. **36**, 815 (1903).

²⁾ Auch arsenige Säure zeigt nach Gutmann (Ber. **45**, 821 [1912]) ein ähnliches Verhalten. Die von Gutmann hieraus gezogenen Schlüsse können aber nach den hier vorgetragenen Darlegungen nicht anerkannt werden.

³⁾ Das β -Naphthol eignet sich hierfür besser als das α -Naphthol; vgl. Hantzsch Ber. **36**, 3101, Anmerk. 2 (1903).

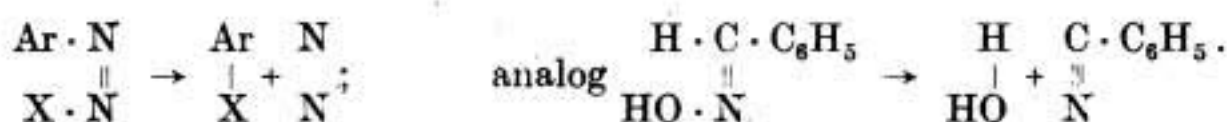
Antikörper nur graduelle Unterschiede auf. Und gegenüber dem Einwand, daß angeblich diese Formeln eine befriedigende Erklärung für die verschiedene Kupplungsfähigkeit nicht geben können, sei nochmals betont, daß die raschere Kupplung der Synkörper ebenso wie ihre größere Reaktionsfähigkeit im allgemeinen durch ihren größeren Energiegehalt und letzterer wieder durch die weniger symmetrischen Konfigurationsformeln befriedigend erklärt wird.

3. Durch intramolekulare Zersetzung.

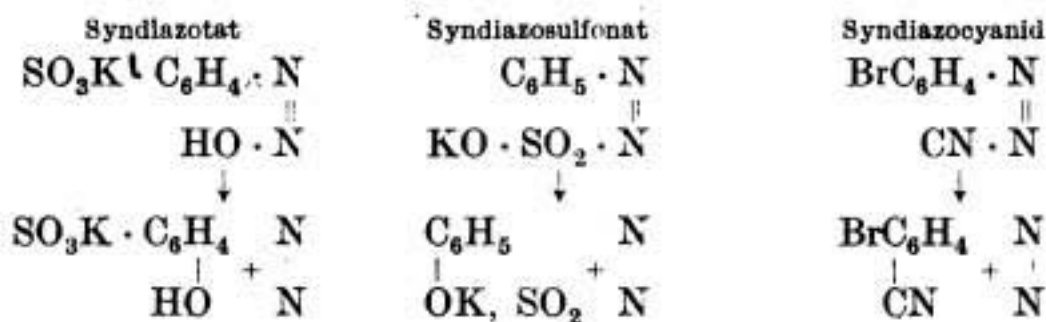
Nur die normalen Diazokörper zerfallen direkt im Sinne der Gleichung:



zeigen also als solche die typische Diazospaltung. Dies bedeutet nach dem Prinzip der intramolekularen Reaktion räumlich benachbarter Gruppen, daß Ar und X die Nachbarstellung einnehmen, daß also die normale Reihe die Synreihe ist. Diese Diazospaltung ist dem Zerfall der Synaldoxime in Wasser und Nitrile vergleichbar:



Für jede der 3 Gruppen sei ein Beispiel angeführt:

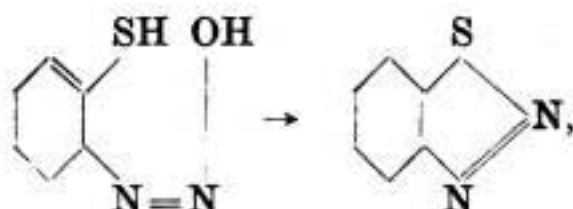


Bei den sog. Isodiazokörpern treten diese intramolekularen Zersetzungen nicht oder viel langsamer auf. Sie sind daher Antikörper mit Gegenstellung der Gruppen Ar und R, gemäß dem obigen Symbol. Ob die Antikörper (ähnlich wie die Fumarsäure beim Übergang in Maleinsäureanhydrid) beim Erwärmen sich zuerst in die Synkörper umlagern, ehe sie zerfallen, ist zwar wahrscheinlich, aber nicht nachgewiesen.

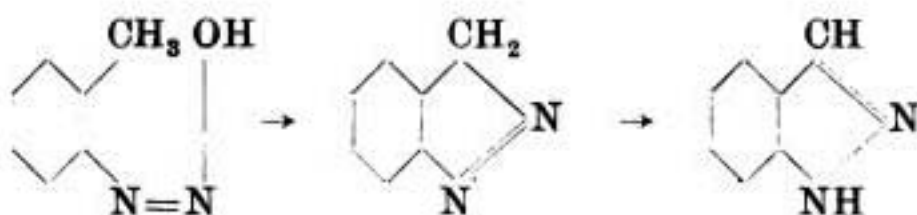
4. Durch Bildung von inneren Anhydriden (Ringern).

Nur die normalen Diazokörper bzw. die hierbei reagierenden Diazohydrate bilden analog den Cis-Äthylenkörpern direkt innere

Anhydride; so entstehen nach P. Jacobson¹⁾ statt der Ortho-Thio-diazophenolhydrate unter Austritt von Wasser „Diazosulfide“:

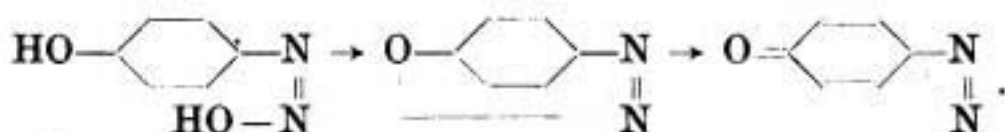


nach Bamberger²⁾ aus orthomethylierten Diazohydraten „Indazole“:



denn diese Reaktionen sind, trotzdem die freien normalen Diazohydrate nicht isoliert werden können, nur auf diese Zwischenprodukte zurückzuführen, da sich die Ringbildungen in einer „normalen Diazolösung“ vollziehen und in einer solchen Syndiazohydrate (und nicht Antidiazohydrate) enthalten sind.

Auch die Bildung der sog. freien Diazophenole (Chinondiazide) aus den sog. Diazophenolsalzen (Oxydiazoniumsalzen) durch Kali ist analog zu formulieren (vgl. S. 60); das durch Umlagerung erzeugte Syndiazohydrat anhydriert sich folgendermaßen:



Analog reagierende Antidiazokörper sind auch hier aus dem oben angeführten Grunde (Nichtreaktion der in Gegenstellung befindlichen Gruppen) nicht bekannt.

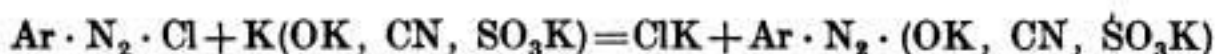
Die Antireihe zeigt überhaupt meist einen so eindeutigen Azocharakter, daß die Azoformel für die längst bekannten Repräsentanten, die Antisulfonate $\text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{SO}_3\text{Me}$ von jeher aufgestellt, für die jüngst entdeckten Anticyanide $\text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CN}$ niemals bezweifelt und schließlich auch für die anfangs als Nitrosaminsalze angesehenen Diazotate $\text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OMe}$ jetzt allgemein anerkannt worden ist.

¹⁾ Ann. Chem. **277**, 209 (1893).

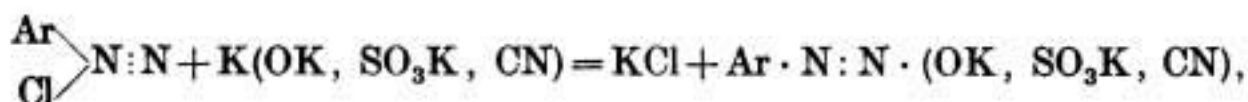
²⁾ Ann. Chem. **305**, 289 (1899).

d) Bildungsweise stereoisomerer Diazokörper.

Die einzige allgemeine Bildungsweise von Diazokörpern ist die aus Diazoniumsalzen; dieselbe vollzieht sich glatt meist nur in alkalisch bleibender Lösung und ist trotz ihrer einfachen empirischen Formulierung:

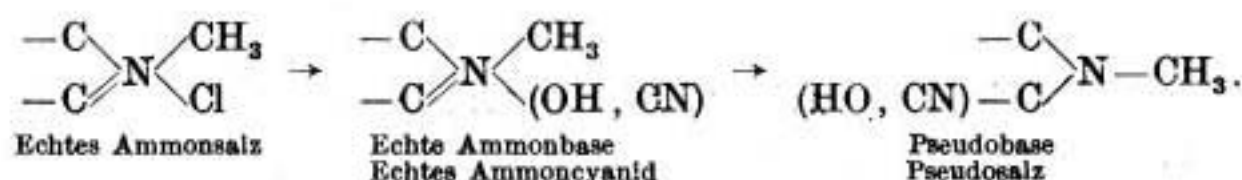


nicht, wie man mit Kekulé lange Zeit annahm, eine einfache Substitution; vielmehr folgt aus den oben bewiesenen Formeln der Diazoniumsalze und der Diazoverbindungen, daß diese Reaktion eine Umlagerung des Diazoniumtypus in den Diazotypus bedeutet und deshalb (zunächst ohne Rücksicht auf Stereoisomerie) so zu formulieren ist:

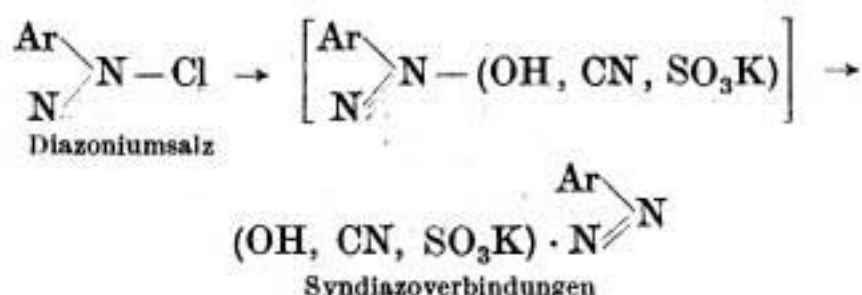


wonach das neu eintretende Radikal nicht an die Stelle des austretenden tritt, also nicht an das ursprünglich fünfwertige, sondern an das dreiwertige Stickstoffatom gebunden wird. Dieser Übergang der ammoniumähnlichen Diazoniumsalze in die indifferenten Diazokörper ist allgemein dem Übergang der Ammoniumsalze in Ammoniakderivate durch alkalisch reagierende Stoffe, d. i. durch Hydroxylion vergleichbar; im speziellen ist er ganz analog der Umwandlung solcher Ammonsalze, die eine doppelte oder dreifache Bindung am Ammoniumstickstoff aufweisen, wie sie auch bei Diazoniumsalzen vorhanden ist. Wie die Salze mit doppelter Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff, z. B. die Chloride des Methylphenylacridiniums, des Cotarnins, die zahlreichen chinoiden Farbstoffsalze usw. durch Alkalien (oder Alkalicyanide) zwar zuerst in die labilen, alkaliähnlichen, stark basischen echten Ammoniumhydrate (oder in Ammoniumcyanide) verwandelt werden, letztere aber mehr oder minder rasch durch Wanderung des vom Stickstoff abdissoziierten Hydroxyls (oder Cyans) zum Kohlenstoff zu indifferenten Pseudoammonbasen (oder Pseudosalzen) isomerisiert werden¹⁾:

¹⁾ Hantzsch u. Kalb, Ber. **32**, 3109 (1899); Hantzsch u. Osswald, Ber. **33**, 278 (1900). — Vgl. Werner, Ann. **322**, 289 (1902).

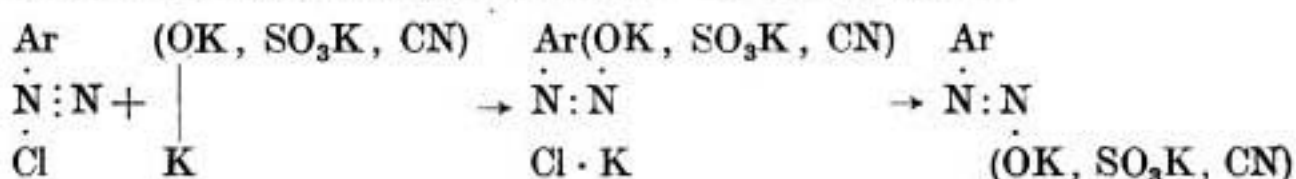


genau so verwandeln sich die Diazoniumsalze (mit dreifacher Stickstoffbindung) durch Kali, Kaliumcyanid und Kaliumsulfid in die entsprechenden Syndiazokörper, indem die vom Ammoniumstickstoff abdissoziierten Gruppen sich an dem Ammoniakstickstoff festsetzen:

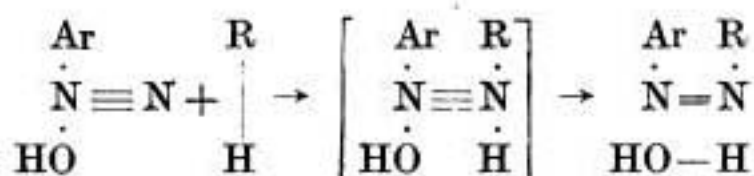


Die Syndiazokörper können danach auch als „Pseudodiazoniumverbindungen“ bezeichnet werden.

Berücksichtigt man nun, daß aus Diazoniumsalzen primär stets Syndiazokörper und erst sekundär, durch deren Umlagerung, Antidiazokörper entstehen, so hat man diese Reaktion schließlich im räumlichen Sinne folgendermaßen zu formulieren:



Tatsächlich wird natürlich wohl, da aus Diazoniumsalzen in alkalischer Lösung nachweislich zuerst Diazoniumhydrat entsteht, dieses letztere mit den Alkaliverbindungen reagieren; auch könnte man vor der Bildung der Syndiazokörper die eines Additionsproduktes annehmen, da ein solches in anderen Fällen (s. S. 63) wirklich isolierbar ist.



Jedenfalls ist hiermit veranschaulicht, warum aus Diazoniumsalzen primär Syndiazokörper hervorgehen: das Diazoniumsalz oder richtiger das Diazoniumhydrat wird sich mit der reagierenden Substanz räumlich so orientieren, daß die austretenden Gruppen einander benachbart werden; dadurch kommt auch die eintretende

Gruppe R zum Benzolrest Ar in Nachbarstellung; sie wird also auch in Nachbar-(Syn-)Stellung fixiert und erzeugt deshalb einen Syndiazokörper.

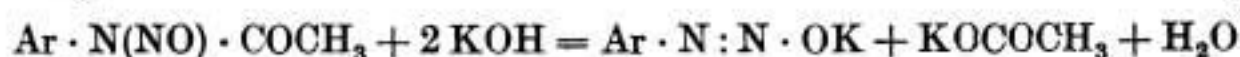
Eine zweite, jedoch nicht so allgemeine Bildungsweise von Diazokörpern ist die aus Hydrazinderivaten durch Oxydation:



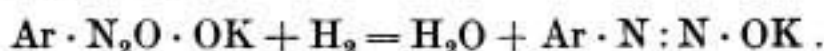
z. B. die Entstehung von Diazosulfonaten aus Hydrazinsulfonaten durch Quecksilberoxyd nach E. Fischer. Sie führt meist (anscheinend direkt) zu Antikörpern.

Spezielle Bildungsweisen sind nur wichtig für die Diazotate:

Syndiazotate entstehen aus Nitrososäureaniliden durch Kali¹⁾:



welche Reaktion auf S. 46 erläutert bzw. erklärt werden wird. Ferner durch Reduktion von sogenannten diazobenzolsauren oder nitraminsäuren Salzen:



Syndiazotate entstehen ferner nach einer zuerst von Bamberger²⁾ gefundenen Reaktion aus Nitrosobenzol und Hydroxylamin in alkalischer Lösung:



wodurch sich die Diazotate auch durch ihre Entstehung als Oxime des Nitrosobenzols kennzeichnen. Anfänglich wurden die Produkte dieser Reaktion als Antidiazohydrate aufgefaßt, doch wies Hantzsch nach, daß primär Syndiazotate³⁾ entstehen. Die geringe Menge Antidiazotat, die sich nebenbei noch nachweisen läßt, ist demnach durch Isomerisation von Antidiazohydrat hervorgegangen.

In ähnlicher Weise entstehen, wie zuerst Angeli⁴⁾ gefunden hat, aus Arylhydroxylaminen und Nitroxyl NOH Syndiazotate:



Antidiazotate entstehen durch Reduktion der Salze der Nitrosohydroxylamine⁵⁾ (s. S. 59). Dagegen ist es selbstverständlich,

¹⁾ Bamberger, Ber. **27**, 915 (1894) u. a. a. O.

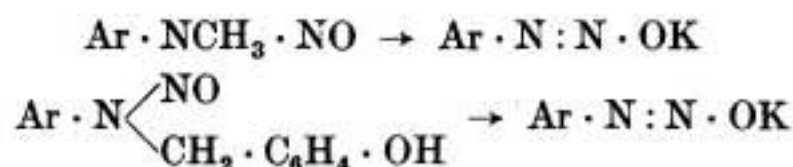
²⁾ Ber. **28**, 1218 (1895).

³⁾ Ber. **38**, 2056 (1905); vgl. Ber. **42**, 3582, Anm. 1 (1909).

⁴⁾ Ber. **37**, 2390 (1904); R. Accad. d. Linc. 1905, 30.

⁵⁾ Bamberger, Ber. **31**, 582 (1898).

daß Reaktionen, die erst bei höherer Temperatur auftreten, stets die stabileren Antidiazotate liefern. Derartigen Bildungsweisen ist daher keine Bedeutung für die Konstitutionsbestimmung zuzuschreiben. So entstehen Antidiazotate aus sekundären Nitrosaminen¹⁾ sowie aus o- und p-Oxybenzylphenylnitrosaminen²⁾ durch Erhitzen mit Kali:



Ferner entstehen Antidiazotate synthetisch aus Anilinbasen durch Amylnitrit und Natriumäthylat³⁾.

Spezielle Eigentümlichkeiten treten bei keiner der bisher besprochenen Gruppen von stereoisomeren Diazokörpern auf; wird dagegen in den Diazotaten das Metall durch Wasserstoff ersetzt, so zeigen sich — infolge der bekannten Beweglichkeit des Wasserstoffs — bei den so resultierenden Wasserstoffverbindungen ArN_2OH eigentümlich komplizierte (obgleich nicht prinzipiell neue) Erscheinungen.

III. Diazohydrate und primäre Nitrosamine.

Isomere Diazohydrate $\text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OH}$ existieren nicht, was zu betonen ist. Der Grund hierfür liegt darin, daß Syndiazohydrate $\begin{smallmatrix} \text{Ar} \cdot \text{N} \\ \text{HO} \cdot \text{N} \end{smallmatrix}$ nicht in freiem Zustande isolierbar sind; teils weil sie äußerst leicht schon in Lösung in Phenole und Stickstoff zerfallen, teils weil sie sich zu ionisierten Diazoniumhydraten oder zu Antidiazohydraten isomerisieren. Man kann jedoch daraus, daß Syndiazotate (entsprechend den Synaldoximsalzen) in wässriger Lösung weitgehend und stets stärker hydrolysiert sind, als Antidiazotate, sicher schließen, daß Syndiazohydrate schwächere Säuren sind als Antidiazohydrate⁴⁾.

Die isolierbaren Verbindungen ArN_2OH stehen zur Antireihe in Beziehung, da sie nur aus Antidiazotaten gebildet werden. Diese Wasserstoffverbindungen sind tautomer und bald für echte

¹⁾ Bamberger, Ber. **33**, 1957 (1900).

²⁾ Bamberger, Ann. Chem. **313**, 97 (1900).

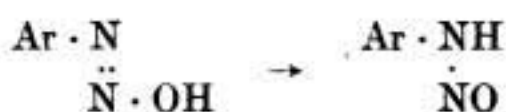
³⁾ Bamberger, Ber. **27**, 1948 (1894).

⁴⁾ Hantzsch u. Gerilowski, Ber. **28**, 2004 (1895).

Diazohydrate, bald für primäre Nitrosamine gehalten worden (siehe historischen Teil). Völlig geklärt sind diese Verhältnisse erst durch die nachgewiesene Existenzfähigkeit dieser Verbindungen in zwei gesonderten Formen, als Diazohydrate und als primäre Nitrosamine, womit zugleich auch die Strukturisomerie eines rein anorganischen Atomkomplexes ($\cdot\text{N}_2\text{OH} = \text{N}:\text{N}\cdot\text{OH}$ und $\cdot\text{NH}\cdot\text{NO}$) zum erstenmal realisiert wurde¹⁾.

Antidiazohydrate $\text{Ar}\cdot\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\cdot\text{OH}$ sind die direkt aus den Antidiazotaten durch Säuren abscheidbaren Isomeren. Sie sind zwar sehr veränderlich, erweisen sich aber doch mit Bestimmtheit durch ihre direkte Reaktion mit Phosphorchloriden, Acetylchlorid und Phenylisocyanat als echte Hydroxylverbindungen und durch direkte Salzbildung mit trockenem Ammoniak [Ammoniakreaktion²⁾] in fester Form und in ätherischer Lösung als echte Säuren.

Primäre Nitrosamine $\text{Ar}\cdot\text{NH}\cdot\text{NO}$ entstehen aus den Antidiazohydraten durch Wanderung des abdissoziierten Wasserstoffs vom Sauerstoff zum Stickstoff:



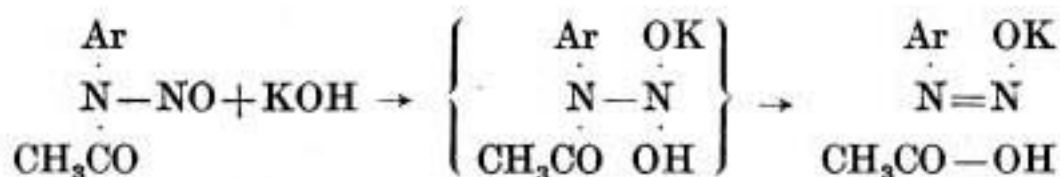
Diese Isomerisation erfolgt, entsprechend der leichten Atomverschiebung in anorganischen Atomkomplexen, so außerordentlich rasch, daß die beiden Isomeren nur in einigen Fällen isoliert werden können. Und auch dann isomerisieren sich die freien Antidiazohydrate langsam meist schon in festem Zustande, sehr rasch in Lösung, so daß z. B. Chloroform- und Benzollösungen aus Antidiazohydraten tatsächlich solche von primären Nitrosaminen sind. Abgesehen von dem Unterschied in der Farbe — Antidiazohydrate sind farblos, Nitrosamine gelb — sind die primären Nitrosamine entsprechend ihrer Formel $\text{Ar}\cdot\text{NH}\cdot\text{NO}$ indifferent gegen die auf Antidiazohydrate wirkenden Reagenzien auf Hydroxylverbindungen; als Pseudosäuren sind sie ferner Nichtelektrolyte von neutraler Reaktion, die mit trockenem Ammoniak keine Ammonsalze bilden. Mit β -Naphthol kuppeln sie, aber langsamer als die isomeren Antidiazohydrate. Analog den sekundären Nitrosaminen geben sie bei Ausschluß von Wasser durch Salzsäure Chlorhydrate, werden

¹⁾ Hantzsch u. Pohl, Ber. **35**, 2964 (1902); Hantzsch, Ber. **45**, 3036 (1912).

²⁾ Hantzsch u. Dollfus, Ber. **35**, 226 (1902).

aber durch wässrige Säuren teils unter Abspaltung von salpetriger Säure zersetzt, teils (namentlich in großer Verdünnung) langsam in Diazoniumsalze zurückverwandelt. Durch vorsichtige Behandlung mit wässrigem Alkali werden die primären Nitrosamine, wie sich besonders gut beim gelben Nitrosamin des p-Aminobenzophenons $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NO$ zeigen ließ¹⁾, wieder in Antidiazotate zurückverwandelt. Daß die primären Nitrosamine neben den isomeren Antidiazohydraten als gesonderte Individuen bestehen, ist schließlich auch durch die optische Untersuchung²⁾ nachgewiesen worden, wonach z. B. die Verbindung $p\text{-NO}_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2OH$ in ätherischer Lösung als Diazohydrat $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot OH$ selektiv, aber in Chloroformlösung als Nitrosamin $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NO$ nur allgemein absorbiert.

Nitrososäureanilide (Acylnitrosamine) $Ar \cdot N(CO \cdot R)NO$ sind zweifellos echte Nitrosoverbindungen, da sie durch Nitrosierung aus Säureaniliden entstehen, wieder in letztere zurückverwandelt werden und sich auch physikalisch nicht wie Acetate bzw. Salze etwa $Ar \cdot N \cdot OOC \cdot CH_3$ verhalten³⁾. Die Bildung von Nitrososäureaniliden aus Diazotaten und Säurechloriden⁴⁾ ist angesichts der nachgewiesenen Übergänge: Syndiazotat \rightarrow Antidiazotat \rightarrow Antidiazohydrat \rightarrow primäres Nitrosamin gerade bei ihrer Auffassung als Acylnitrosamine leicht verständlich; auch bei ihrer Rückverwandlung in Syndiazotate (s. S. 43) braucht man nur eine primäre Addition von Alkali an die Nitrosogruppe anzunehmen. In diesem Additionsprodukt könnten sich die miteinander reagierenden (als Essigsäure austretenden) Gruppen in Nachbarstellung orientieren und so die Bildung von Syndiazotat veranlassen:



¹⁾ Hantzsch, Ber. **45**, 3038 (1912).

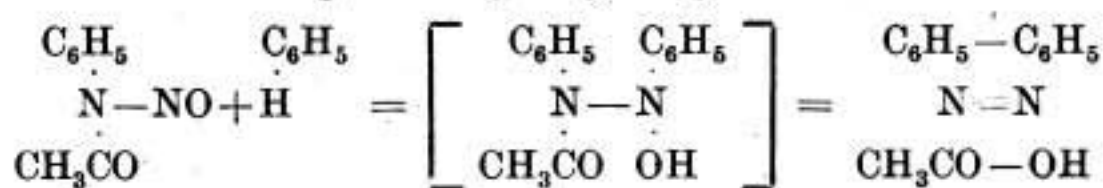
²⁾ Hantzsch u. Lifschitz, Ber. **45**, 3033 (1912).

³⁾ Diazoniumacetate sind außerdem in dissoziiertem Zustande bekannt und sind natürlich echte Salze. Deshalb darf auch nicht die Formel der Diazoniumacetate für eine tautomere Formel der Nitrososäureanilide angesehen werden. Beide Körper sind echte Isomere und überhaupt nicht ineinander überzuführen, also durchaus nicht Tautomere.

⁴⁾ v. Pechmann, Ber. **27**, 656 (1894); Bamberger, ebenda **27**, 915 (1894).

Das diazoähnliche Verhalten der Acylnitrosamine zeigt also, gleich dem der primären Nitrosamine selbst, nichts weiter, als daß beide leicht in Diazokörper übergehen, berechtigt aber nicht, sie für wirkliche Diazokörper zu halten.

Und wenn die Nitrososäureanilide auch mit Benzol, Thiophen, Pyridin u. a. ähnlich wie Diazoverbindungen reagieren¹⁾, so braucht man nur das obige Reaktionsschema entsprechend umzuformen, um z. B. die Bildung von Diphenyl folgendermaßen darzustellen:

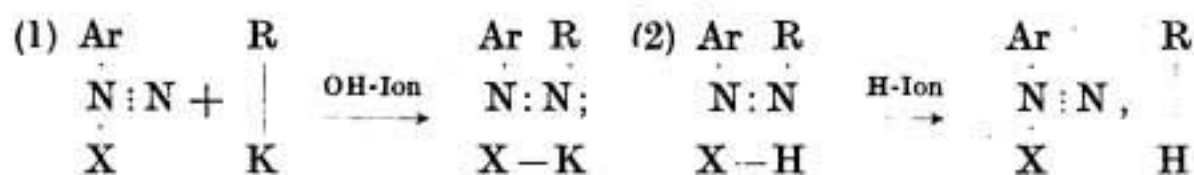


IV. Übergänge zwischen Diazonium-, Syn- und Antidiazoverbindungen.

Ganz entsprechend den Beziehungen zwischen Ammoniumsalzen und Ammoniakderivaten sind Diazoniumsalze säurestabil, Diazokörper alkalistabil. Diazoniumsalze verwandeln sich also durch Hydroxylion in Diazokörper, Diazokörper durch Wasserstoffion in Diazoniumsalze. Doch sind diese Umwandlungen unter gewissen Bedingungen eigenartig kompliziert, indem sie bisweilen nur unvollständig sind, also zu Gleichgewichten verschiedener Diazotypen führen. Dies gilt namentlich für die

a) Beziehungen zwischen Diazonium- und Syndiazoverbindungen.

Bei diesen, nach den Entwicklungen auf S. 41 bis 44 folgendermaßen kurz darzustellenden Übergängen:



wird man wohl die Bildung eines in gewissen Fällen auch existenzfähigen, meist aber hypothetischen Zwischenproduktes $\begin{array}{c} \text{Ar} \quad \text{R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{X} \end{array} \text{N}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ anzunehmen haben, das unter spontanem Zerfall, je nachdem durch Basen XH oder durch Säuren RH abgespalten wird, entweder Diazonium- oder Syndiazoverbindungen liefert (vgl. S. 42 u. 63)

¹⁾ Bamberger, Ber. 30, 366 (1897); vergl. Ber. 53, 2313 (1920).

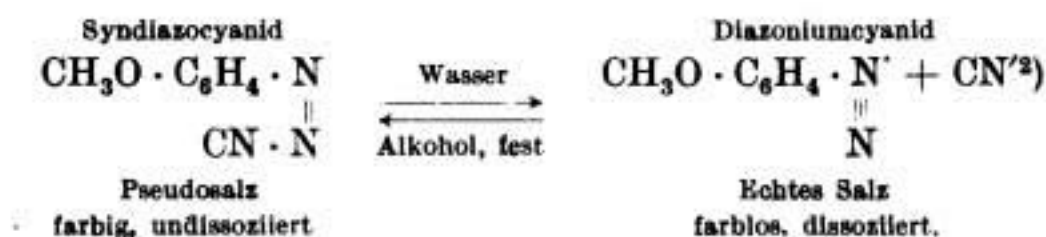
Die Umlagerungen von Diazoniumsalzen in Syndiazokörper sind aber meist nur bei großem Überschuß des umlagernden Alkalisalzes und bei erheblicher Konzentration von Hydroxylion (fast) total; ohnedem aber, namentlich in wässriger Lösung, nur partiell, so daß ein Gleichgewicht zwischen Diazonium- und Syndiazoverbindung gebildet wird. Diese bisweilen ziemlich verwickelten Verhältnisse werden am einfachsten umgekehrt, d. i. von den Syndiazokörpern aus betrachtet. Wie schon auf S. 42 gezeigt worden ist, können die Syndiazoverbindungen wegen ihrer Entstehung „Pseudodiazoniumverbindungen“ genannt werden, aber auch wegen ihres Verhaltens, da sie sich wie Pseudobasen und Pseudosalze in die Salze der echten Basen zurückverwandeln lassen. Während diese Rückverwandlung aber bei den Pseudoverbindungen der Kohlenstoffreihe erst durch Säuren, dann aber total erfolgt, vollzieht sie sich bei denen der Stickstoffreihe, d. i. bei den Pseudodiazonium = Syndiazokörpern bereits durch Wasser, aber nur partiell. Das heißt: Die Syndiazokörper zeigen in wässriger Lösung (als Pseudodiazoniumverbindungen) Ionisationsisomerie; sie werden (ähnlich vielen Pseudosalzen und Pseudosäuren) durch Übergang in wässrige Lösung mehr oder minder vollständig in die Ionen der isomeren echten, im festen Zustand nicht existenzfähigen Diazoniumverbindungen verwandelt, während sie in indifferenten, nicht wässrigen Lösungen unverändert als Synkörper übergehen. Eine solche wässrige Lösung ist also ein Gleichgewicht zwischen undissoziierter Syndiazoverbindung und dissoziierter Diazoniumverbindung; dieselbe kann sehr zweckmäßig eine „normale Diazolösung“ genannt werden¹⁾.

1. Die Beziehungen zwischen Syndiazocyaniden und (dissoziierten) Diazoniumcyaniden

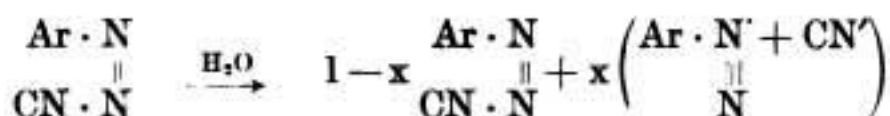
sind am einfachsten und deshalb zuerst zu behandeln. Von den Anisolderivaten $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{CN}$ kennt man sogar im festen Zustand alle 3 Isomeren (Diazoniumcyanid, Syndiazocyanid, Antidiazocyanid) — freilich das farblose Diazoniumcyanid nur mit 2 Mol. Wasser und 1 Mol. Blausäure, wodurch es aber gerade vor

¹⁾ Hantzsch, Ber. **33**, 2161 (1900).

Umlagerung in das Syncyanid geschützt wird¹⁾. Das farbige und in allen organischen Lösungsmitteln farbige Syncyanid ist auch in der alkoholischen farbigen Lösung fast nur als Nicht-elektrolyt, also als unveränderter Azokörper enthalten. Dagegen ist die genügend verdünnte wässrige Lösung (fast) farblos und (fast) ein so vollkommener Elektrolyt wie Kaliumcyanid. Das Syndiazocyanid isomerisiert sich also, aber nur in wässriger Lösung, als ein „Pseudosalz“ zu den Ionen des Diazoniumcyanids, des echten Salzes; bei Entfernung des Wassers tritt natürlich umgekehrt der rückläufige Vorgang auf:



Derartige Diazocyanide mit äußerst starker Tendenz zur Ionsationsisomerie bestehen also in Lösung je nach der Natur des Lösungsmittels in 2 isomeren Zuständen. Andere Syncyanide, z. B. Monobromdiazocyanid $\text{BrC}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{CN}$, zeigen diese Isomerisationstendenz in geringem Grade, geben also in wässriger Lösung eine normale „Diazocyanidlösung“ als Gleichgewicht beider Zustände:



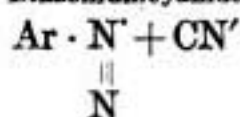
Noch andere Cyanide, z. B. das Tribromsyncyanid, sind auch in wässriger Lösung fast unverändert als solche gelöst, also überhaupt nicht merklich in Diazoniumcyanide dissoziiert. In minimaler Menge müssen jedoch Diazoniumcyanide in allen Lösungen vorhanden sein, selbst wenn sie elektrochemisch nicht mehr nachweisbar sind, da alle Syncyanide, ähnlich dem ebenfalls nur wenig dissoziierten Quecksilberchlorid, dennoch unter allen Umständen mit Silbernitrat reagieren.

Somit sind für die Diazocyanide alle 3 isomeren Zustände nachgewiesen, wie sie die hier entwickelte Theorie der Diazoverbindungen erfordert:

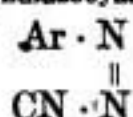
¹⁾ Hantzsch u. Euler, Ber. 34, 4166 (1901).

²⁾ Detailliert würden sich diese Übergänge, ähnlich den Ausführungen auf S. 42, unter Annahme hydratischer Zwischenprodukte formulieren lassen.

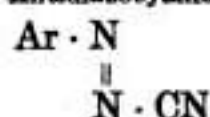
Diazoniumcyanide



Syndiazocyanide



Antidiazocyanide

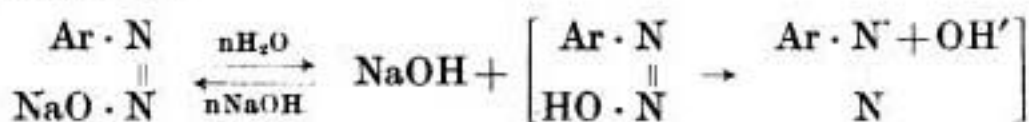


2. Beziehungen zwischen Syndiazosulfonaten und (dissoziierten) Diazoniumsulfiten.

Syndiazosulfonate werden wahrscheinlich ebenfalls eine Tendenz haben, sich in wässriger Lösung partiell zu den Ionen der Diazoniumsulfite zu isomerisieren, weil sie sehr leicht die Reaktionen der Sulfite zeigen. Doch ist dieser jedenfalls nur untergeordnete Vorgang nicht genauer untersucht. Besonders wichtig sind aber die analogen

3. Beziehungen zwischen Syndiazotaten bzw. Syndiazohydraten und (dissoziierten) Diazoniumhydraten.

Syndiazotate sind in wässriger Lösung stets, meist sogar weitgehend hydrolytisch gespalten. Die hierdurch primär erzeugten Syndiazohydrate $\text{Ar} \cdot \text{N}$
 $\text{HO} \cdot \text{N}$ bleiben zwar zum Teil bestehen, als diejenigen Anteile, welche die direkte Spaltung in Stickstoff und Phenol erleiden; sie isomerisieren sich aber auch zum Teil zu dissoziierten Diazoniumhydraten, werden dadurch aus dem primären hydrolytischen Gleichgewichte entfernt und deshalb zum Teil nachgebildet. Hierdurch erklärt sich die viel stärker als bei normal hydrolysierten Salzen mit steigender Verdünnung wachsende „abnorme Hydrolyse der Syndiazotate“¹⁾. Danach besteht in der wässrigen Lösung (qualitativ ausgedrückt) folgendes Gleichgewicht:



Noch deutlicher übersieht man diese Erscheinung umgekehrt: d. i. beim Übergang von Diazoniumsalzen in normale Diazotate durch Alkalien unter Vermittlung von Diazoniumhydrat²⁾. Diese Reaktion ist nur in konzentrierter wässriger Lösung und bei starkem Überschuß von Alkali (fast) vollständig,

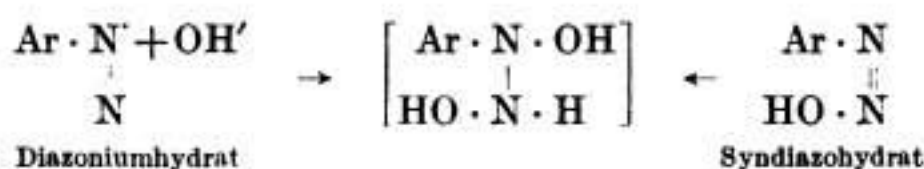
¹⁾ Hantzsch u. Davidson, Ber. **31**, 1621 (1898).

²⁾ Hantzsch u. Davidson, Ber. **31**, 1612 (1898).

was nicht nur elektrochemisch, sondern auch kalorimetrisch durch Messung der Wärmetönung von Systemen ($C_6H_5N_2OH = nNaOH$) nachgewiesen wurde. Dieser Vorgang bedeutet natürlich eine mit zunehmender Menge der Hydroxylionen fortschreitende Umlagerung des Diazoniumhydrats zu Syndiazohydrat. Deshalb fungiert Diazoniumhydrat, trotzdem es eine starke Base ist, doch gleichzeitig als eine „Pseudosäure“. Diese Verhältnisse werfen auch Licht auf den Zustand einer normalen Diazohydratlösung, die z. B. in Systemen $ArN_2Cl + NaOH = NaCl + ArN_2OH$ vorliegt. Deren dissoziierter Anteil ist unzweifelhaft Diazoniumhydrat, der undissoziierte Anteil wird aber, da solche undissoziierte Ammoniumhydrate, die sich intramolekular zersetzen oder umlagern können, nicht bekannt sind (S. 41), schwerlich undissoziiertes, sondern vielmehr isomerisiertes Diazoniumhydrat sein, also Syndiazohydrat darstellen; wobei entsprechend den Darlegungen auf S. 42 ein hydratisches Verbindungsglied

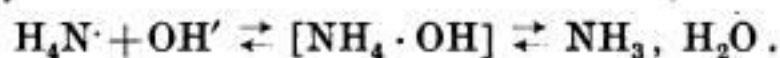
$$\begin{array}{c} \text{Ar} \diagup \text{N} - \text{N} \diagdown \text{OH} \\ \text{HO} \diagdown \text{N} \diagup \text{H} \end{array}$$

zwischen beiden angenommen werden kann, das in der Schwefelreihe (S. 63) wirklich existiert. Man bekommt daher etwa folgendes Bild für eine normale Diazohydratlösung:



deren Zustand durch Säuren einseitig zugunsten des Diazoniumtypus, durch (überschüssige) Alkalien einseitig zugunsten des Syndiazotypus verschoben wird.

Ein solcher Zustand stellt übrigens kein Unikum dar; im Gegenteil hat man bekanntlich für wässrige Ammoniak- und Aminlösungen ganz ähnliche Gleichgewichte anzunehmen, wobei das Zwischenglied, das undissoziierte Ammoniumhydrat ebenfalls nicht isolierbar ist.



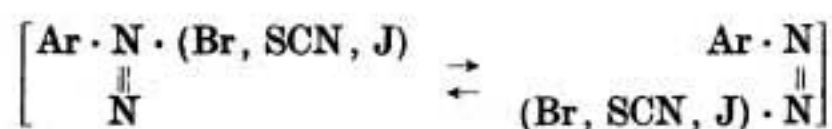
4. Beziehungen zwischen Syndiazohaloiden und Diazoniumhaloiden.

Feste Diazobromide, Jodide und Rhodanide kann man als feste Gleichgewichte von Diazoniumhaloiden und

Syndiazohaloiden¹⁾ ansehen auf Grund folgender Tatsachen: Alle Diazobromide, Jodide und Rhodanide, welchen farblose Diazoniumionen und farblose Sauerstoffsalze sowie auch farblose Diazochloride zugehören, sind in festem Zustande farbig; ferner steigt mit zunehmender Intensität der Farbe auch die Explosibilität; beide sind wiederum von der Natur des Benzolrestes, vor allem aber von der Natur des Halogens abhängig gemäß folgender Skala:

Diazochloride	Diazobromide	Diazorhodanide	Diazojodide
farblos	schwach farbig	stark farbig	intensiv farbig
kaum explosiv	wenig explosiv	sehr explosiv	äußerst explosiv

Da nun Diazoniumsalze zusammengesetzte Ammoniumsalze sind und sämtliche Alkali- und Ammoniumhaloide farblos sind, so kann die Körperfarbe oben erwähnter Diazohaloide schwerlich den Diazoniumhaloiden zukommen. Da aber andererseits Syndiazohaloide $\text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{X}$ als Analoga der farbigen Syndiazocyanide $\text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CN}$ farbig, zugleich aber auch als Verbindungen vom Typus des Jodstickstoffs explosiv sein werden, so ist das Auftreten bzw. die gleichzeitige Zunahme der Farbe und Explosibilität in obiger Reihe ungezwungen nur durch die Annahme zu deuten, daß dieselbe ein festes Gleichgewicht von farblosem Diazoniumhaloid und farbigem Syndiazohaloid



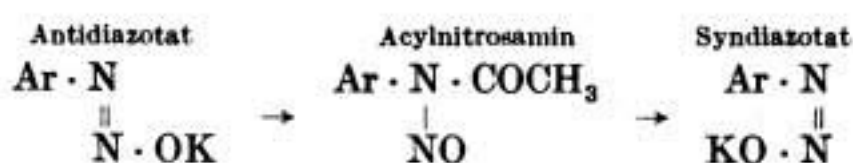
darstellt, welches bei den Bromiden am wenigsten, bei den Jodiden am meisten zugunsten des Syndiazotypus verschoben ist, und das bei den Chloriden (fast) vollständig in den Diazoniumtypus, andererseits bei den Cyaniden (fast) vollständig in den Syndiazotypus übergeht. In der farblosen wässrigen Lösung ist natürlich das Syndiazohaloid (analog wie z. B. Anisolsyndiazocyanid) vollkommen zu Diazoniumhaloid isomerisiert.

Auch die farbigen, äußerst unbeständigen Doppelverbindungen von Diazohaloiden mit Cuprohaloiden, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Br}$, Cu_2Br_2 , dürften analog wie die farbigen Diazohaloide aufzufassen sein.

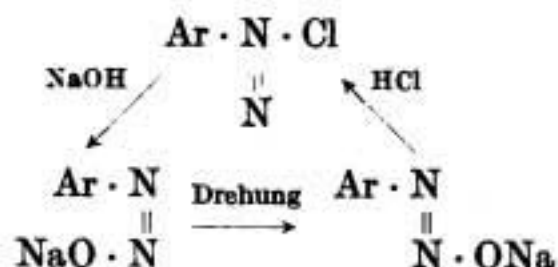
¹⁾ Hantzsch, Ber. **33**, 2179 (1900).

b) Die Beziehungen zwischen Syn- und Antidiazoverbindungen

sind größtenteils schon in ihrer auf S. 35–44 gegebenen Charakterisierung enthalten. Hinzuzufügen ist nur, daß, so leicht sich im allgemeinen Synkörper zu Antikörpern isomerisieren, doch gewisse Synkörper so beständig sind, daß sie sich kaum umlagern lassen. In solchem Falle können deren Benzolsulfinsäure-Additionsprodukte $\text{Ar} \cdot \text{N}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH} \cdot \text{R}$ (s. S. 29) die Umlagerung vermitteln, da diese bei der Wiederabspaltung der Benzolsulfinsäure durch Alkalien die Antiderivate liefern. Die Rückverwandlung von Anti in Syn ist direkt ebensowenig möglich als die direkte Rückverwandlung von Cis- in Trans-Äthylenkörper. Indirekte Rückverwandlungen der Antidiazotate in Syndiazotate werden durch die auf S. 46 näher erläuterte Zersetzung der Nitrososäureanilide vermittelt:



sowie natürlich auch durch die Diazoniumsalze, vermittelt deren ein vollkommener Kreislauf innerhalb der 3 Gruppen der Diazokörper folgendermaßen möglich ist:



c) Einfluß der Kohlenwasserstoffradikale (Ar) auf die Konstitution und Konfiguration der Diazokörper.

Daß in Diazokörpern ArN_2X die Natur des mit der Diazogruppe verbundenen Radikals X von größtem, bestimmendem Einfluß auf die Konstitution des Diazokomplexes ist, davon handeln indirekt die meisten vorangehenden Abschnitte. Viel geringer, aber immer noch deutlich wahrnehmbar, ist der Einfluß von Substituenten im Benzolrest.

1. Die Beziehungen zwischen Diazonium- und Syndiazokörpern folgen der Regel: Je positiver der Benzolrest (durch Einführung von Alkylen) wird, um so mehr wird der Diazoniumtypus begünstigt; je negativer der Benzolrest (durch Ein-

führung von Halogenen) wird, um so mehr wird der Syndiazotypus begünstigt¹⁾. Am schärfsten zeigt sich dies durch Vergleich der Trimethyl- und der Tribromdiazoverbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{X}$ und $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{X}$. So ist z. B. das Trimethyldiazobromid $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Br}$ kaum explosiv und sehr wenig farbig, das Tribromdiazobromid $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Br}$ äußerst explosiv und intensiv farbig; ersteres ist also eine feste Lösung mit sehr wenig, letzteres eine solche mit sehr viel Syndiazohaloid. So wird das Syncyanid $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{CN}$ in wässriger Lösung fast total, das Syncyanid $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{CN}$ fast gar nicht zu Diazoniumcyanid-Ionen isomerisiert. So ist das Hydrat $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N}_2\text{OH}$ in wässriger Lösung fast so stark wie die Alkalien, enthält also fast nur ionisiertes Diazoniumhydrat, das Hydrat $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N}_2\text{OH}$ ist dagegen äußerst schwach und instabil und geht unter Bromwasserstoffabspaltung in Bibrom-chinon-diazid über (s. S. 61).

Zwischen diesen extremsten Gliedern schieben sich einerseits die alkylärmeren, andererseits die halogenärmeren Diazokörper als Verbindungsglieder ein: Mit abnehmender Zahl der Alkyle und zunehmender Zahl der Halogenatome werden die Diazoniumbasen immer schwächer, während umgekehrt die Syndiazokörper immer geringere Tendenz zur Ionisationsisomerie zeigen. Bemerkenswert ist hierbei nur, daß auch die Methoxylgruppe stark positiv wirkt: die Diazoverbindungen des Anisols verhalten sich wie die der Trimethylbenzole.

2. Die Beziehungen zwischen Syndiazokörpern und Antidiazokörpern werden durch die Substituenten im Benzolrest zwar auch beeinflußt, jedoch weniger regelmäßig; vor allem im Sinne einer Veränderung der Isomerisationsgeschwindigkeit, und zwar bei den Diazotaten so, daß Methylgruppen dieselbe hemmen, Halogenatome sie beschleunigen. Hierfür seien einige Beispiele angeführt: Die Isomerisation zu Antidiazotat ist beim Trimethyl- und Anisoldiazotat $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N}_2\text{OK}$ und $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{OK}$ sehr schwierig zu bewerkstelligen, sie erfolgt beim gewöhnlichen Syndiazotat $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{OK}$ rasch erst über 100° , beim p-Bromderivat $\text{BrC}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{OK}$ schon beim Kochen, beim Syndiazotat $\text{SO}_3\text{K} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OK}$ bereits, obgleich langsam, bei gewöhnlicher Temperatur und bei dem p-Nitrodiazotat $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$

¹⁾ Hiermit geht die Kupplungsfähigkeit parallel; vgl. K. H. Meyer, Irschick u. Schlösser, Ber. 47, 1741 (1914); siehe weiter S. 74.

· N₃OK anscheinend momentan, so daß das betreffende Synsalz gar nicht isolierbar ist.

Bei den stereoisomeren Diazosulfonaten¹⁾ liegen diese Verhältnisse meist umgekehrt; gerade die alkylierten Synsulfonate isomerisieren sich noch rascher als das bereits äußerst labile, meist spontan explodierende, gewöhnliche Synsalz C₆H₅N₂ · SO₃K; während im Gegenteil para- und noch mehr orthohalogenisierte Sulfonate der Synreihe relativ stabil sind.

Auch bei Diazocyaniden²⁾ wirken die Halogene in o- und p-Stellung stabilisierend auf die Synkonfiguration, so daß z. B. das Tribromsyndiazocyanid nur äußerst schwierig zum Anticyanid isomerisiert werden kann. Auffallend ist, daß die einfachsten Diazocyanide C₆H₅N₂ · CN nicht isolierbar zu sein scheinen.

Die Nitrogruppe beschleunigt in allen 3 Reihen der Synkörper alle Umlagerungen des Diazokomplexes außerordentlich.

3. Die Beziehungen zwischen Antidiazohydraten und primären Nitrosaminen scheinen in dem Sinne beeinflußt zu werden, daß negative Substituenten im Benzolrest (Halogen, NO₂) die Umwandlung in Nitrosamin begünstigen.

So ist das p-Nitrophenylnitrosamin NO₂C₆H₄ · NH · NO der beständigste Repräsentant dieser Gruppe. Dasselbe wird aus dem Antidiazohydrat schon durch Auflösen in Chloroform oder Benzol erhalten. Von dem früher als besonders beständig angesehenen „Tribromphenylnitrosamin“ hat sich herausgestellt, daß es überhaupt kein Nitrosamin ist³⁾, sondern Bibrom-chinon-diazid (s. S. 61).

V. Diazokörper ohne Stereoisomerie.

Weitaus die Mehrzahl aller Diazokörper ist nur in einer einzigen Form bekannt; selbst in den 3 stereoisomeren Gruppen der Diazotate, Diazosulfonate und Diazocyanide fehlt bisweilen die eine isomere Form, und zwar meist die der Synreihe, die alsdann wegen allzu großer Isomerisationsgeschwindigkeit nicht fixiert und nur manchmal noch vorübergehend nachgewiesen werden kann.

Doch ist auch in einigen Fällen die einzig bekannte Form ein

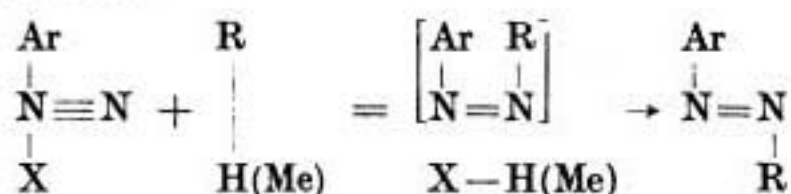
¹⁾ Hantzsch u. Schmiedel, Ber. **27**, 3530 u. 3071 (1894).

²⁾ Hantzsch u. Danziger, Ber. **30**, 2529 (1897).

³⁾ Bamberger u. Kraus, Vierteljahrsschrift der Züricher Naturf. Ges. **24**, 257 (1899); Orton, I. Chem. Soc. **83**, 797 (1903); **87**, 99 (1905); **91**, 1559 (1907); Hantzsch, Ber. **36**, 2072 (1903); Bamberger, Ber. **39**, 4248 (1906).

Syndiazokörper, wohl deshalb, weil derselbe leichter intramolekular zersetzt als isomerisiert wird. Dies gilt z. B. für die Naphthalindiazosulfonate $C_{10}H_7 \cdot N_2 \cdot SO_3K$ und das Pseudocumoldiazocyanid $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot N_2 \cdot CN$, da diese nur in einer Form bekannten Verbindungen alle Eigenschaften der Synkörper aufweisen.

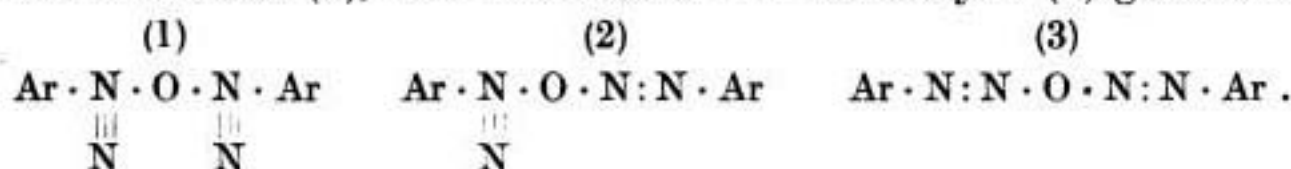
Bei den zahlreichen übrigen Gruppen der Diazokörper (siehe die Zusammenstellung auf S. 2 hat sich bisher nie Isomerie nachweisen lassen. Ihren Eigenschaften nach gehören dieselben, anscheinend nur mit Ausnahme der Diazooxyde, ausschließlich der stabilen Antireihe an. Ihrer Bildung aus Diazoniumsalzen wird wohl die Bildung eines Syndiazokörpers vorangehen, der sich jedoch sofort isomerisiert:



a) Sauerstoffverbindungen der Diazokörper.

Diazooxyde (Diazo-anhydride) $\text{Ar} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Ar}$.

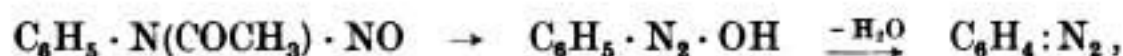
Diese von Bamberger¹⁾ entdeckten Verbindungen bilden sich aus Diazoniumsalzen und Syndiazotaten, namentlich aus den p-Chlor- und p-Bromderivaten im Momente des Freiwerdens der Diazohydrate durch spontane Anhydridbildung als kaum lösliche, höchst explosible, gelbliche Pulver, die durch Säuren langsam Diazoniumsalze, durch Alkalien langsam Syndiazotate zurückbilden und mit Alkohol in Diazoäther übergehen. Sie wurden von Bamberger ursprünglich für Diazoniumoxyde (1), dann für Diazoniumdiazotate (2), von Hantzsch für Diazooxyde (3) gehalten:



Gegen die Diazoniumformel (1) spricht, daß so starke und so wasserlösliche Ammonhydrate, wie die Diazoniumhydrate, sich nie in wässriger Lösung zu Ammoniumoxyden anhydrieren, und daß derartige Ammoniumoxyde, wenn sie existieren, schon durch schwache Säuren wie Essigsäure sofort zu Diazoniumsalzen gelöst werden sollten. Die Salzformel (2) wird ganz ähnlich dadurch ausgeschlossen, daß, da Syndiazohydrat eine äußerst schwache

¹⁾ Ber. 29, 451 (1896); vergl. Ber. 53, 2314 (1920).

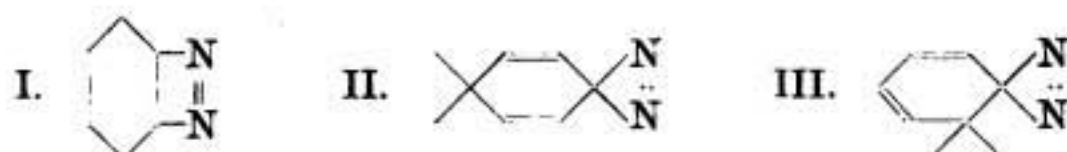
Säure ist, auch ein Diazoniumdiazotat, durch Säuren sofort zersetzt werden müßte. Die chemische Indifferenz der Oxyde spricht vielmehr für die Diazooxydformel (3). Daß die Diazooxyde der Synreihe zuzuschreiben sind, geht daraus hervor, daß sie durch Blausäure fast momentan in Syndiazocyanide und durch Kaliumsulfid in Syndiazosulfonate übergehen¹⁾. Auch ihre enorme Explosibilität spricht dafür. Neuerdings bringt Bamberger²⁾ für die Diazooxyde (Diazo-anhydride) die Formel eines monohexacyklischen Anhydrids $C_6H_4:N_2$ in Vorschlag. Er zieht dabei in Erwägung, daß die Analysenresultate dieser explosiblen Verbindungen noch keine genügende Sicherheit für ihre Zusammensetzung gebracht haben, und daß ferner die Diazo-anhydride auch durch Verseifung von Nitroso-acetaniliden erhalten werden können



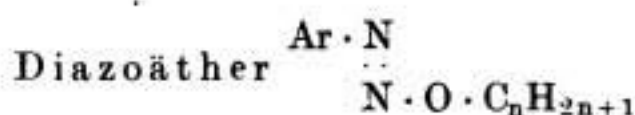
ein Vorgang, der in Parallele gesetzt werden kann zu der Bildung von Diazomethan $CH_2:N_2$ durch Verseifung des Nitroso-methylurethans (s. S. 86):



Die Verbindung $C_6H_4:N_2$ (Phenylen-diazid) würde gewissermaßen das Griesche Diazobenzol (s. Historisches S. 4) repräsentieren, jedoch nicht in der alten Formulierung (I), sondern als eine Verbindung mit zweiwertigem Kohlenstoffatom (II oder III):



Die Diazo-anhydride würden so in Beziehung stehen zu den Chinon-diaziden (s. u.). Zur Klärung dieser Frage muß aber noch weiteres experimentelles Material abgewartet werden.



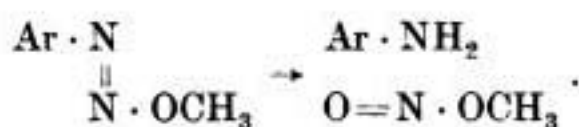
sind zweifellos Antikörper. v. Pechmann³⁾ gelang es, den ersten Vertreter dieser Körperklasse in Form des Nitroesters $\text{NO}_2 \cdot C_6H_4$

¹⁾ Hantzsch, Ber. **31**, 637 (1898).

²⁾ Ber. **53**, 2316 ff. (1920).

³⁾ Ber. **27**, 672 (1894).

$\cdot \text{N}_2 \cdot \text{OCH}_3$ darzustellen. Die Diazoester bilden sich aus Silberdiazotaten und Jodalkylen¹⁾, aber relativ glatt nur aus Antisilbersalzen, dagegen nur in minimalen Mengen aus Synsilbersalzen (die wahrscheinlich bereits etwas Antisilbersalz enthalten). Diese sehr zersetzlichen, meist explosiven und stets leicht kupplenden Verbindungen wurden anfangs für normale Ester gehalten. Hantzsch sprach sie als Antiester an. Es gelang ihm und Wechsler²⁾ dann auch nachzuweisen, daß die Diazoester bei der Verseifung Antidiazotate liefern; spätere Kontrollversuche³⁾, welche zeigten, daß die Verseifungsprodukte mit alkalischer Zinnoxidulsalzlösung keinen Stickstoff entwickelten (s. S. 38), bestätigten dieses Resultat. — Das Kupplungsvermögen der bei der gewöhnlichen Verseifung erhaltenen Lösung, beruht nicht auf gebildeten Syndiazotaten, sondern, wie Hantzsch⁴⁾ nachgewiesen hat, auf einer den Diazoestern eigentümlichen andersartigen Zersetzungsreaktion, nämlich auf einem hydrolytischen Zerfall in Anilinbase und Salpetrigsäureester:



Aus diesen Spaltstücken kann sekundär Diazoniumnitrit und Normal-(syn-)diazotat entstehen, d. h. erst hierdurch erhält die Lösung die Fähigkeit, zu Azofarbstoffen zu kupplern. So spricht Bildung und Zersetzung der Diazoäther für ihre Auffassung als Antikörper.

Die Bildung von Diazoäthern aus einer Normaldiazotatlösung durch Alkohol, eine an sich auffallende Ätherifikation, findet ihr Analogon darin, daß alle leicht umwandelbaren Ammonbasen sowie auch die aus ihnen gebildeten Pseudobasen selbst (z. B. Methylphenylacridol⁵⁾) sehr leicht direkt mit Alkoholen Äther bilden. Daß hierbei gerade die Syndiazotate nicht in Synäther,

¹⁾ Bamberger, Ber. **28**, 225 (1895).

²⁾ Ann. **325**, 227 (1902).

³⁾ Hantzsch u. Vock, Ber. **36**, 2069 (1903).

⁴⁾ Ber. **36**, 3097 (1903). Vgl. Euler, Ber. **36**, 2503, 3835, 3837 (1903); Hantzsch, Ber. **36**, 4361 (1903); **37**, 3030 (1904).

⁵⁾ Hantzsch u. Kalb, Ber. **32**, 3127 (1899).

sondern in Antiäther übergehen, ist erklärlich, da Syndiazotate in alkoholischer Lösung sehr rasch in Antidiazotate übergehen¹⁾.

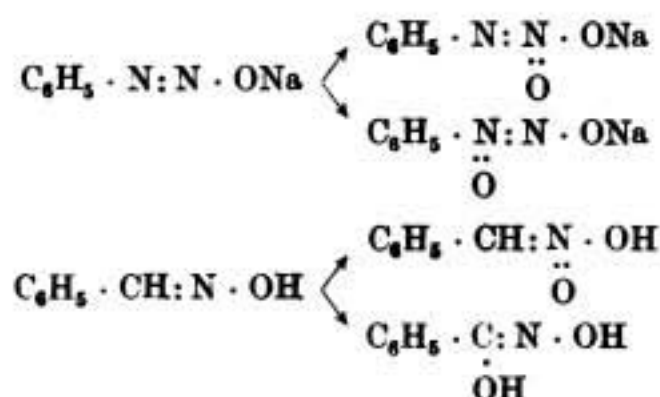
¹⁾ Anmerkung: Hier sei ergänzenderweise noch die von Bamberger [Ch. Z. 16, 185 (1892)] und Hinsberg [Ber. 25, 1092 (1892)] gleichzeitig entdeckte und von Bamberger [B. u. Storch, Ber. 26, 477, B. u. Landsteiner, Ber. 26, 485 (1893)] genauer untersuchte Diazobenzolsäure (Phenylnitramin) $C_6H_5 \cdot NH \cdot NO_2$ erwähnt. Die Verbindung gehört eigentlich nicht zu den Diazoverbindungen, sondern ist als Phenylamid der Salpetersäure zu den Nitraminen zu rechnen. Bamberger stellte die Formel $C_6H_5 \cdot NH \cdot NO_2$ auf [Ber. 26, 495 (1893), 27, 2601 (1894)], die Hantzsch anfangs bestritt [Ber. 27, 1729 (1894); 31, 179 (1898); 32, 1722 (1899)], die er aber später ebenfalls anerkannte [Ber. 35, 258, 266 (1902)]. Die Substanz ist tautomer [Bamberger, Ber. 26, 495 (1893)]

$C_6H_5 \cdot NH - \overset{\overset{O}{\parallel}}{N} = O \rightleftharpoons C_6H_5 \cdot N = \overset{\overset{O}{\parallel}}{N} - OH$. Isomere N- und O-Ester sind dargestellt. Die Salze leiten sich von der Hydroxylform ab. Orton [J. Chem. Soc. 81, 965 (1902)] hat beim 2-4-Dibrom-6-nitro-phenylnitramin die Isomerie auch bei den freien Säuren dargetan.

Das Phenylnitramin ist von Bamberger durch Oxydation von Diazotaten, hauptsächlich von Antidiazotaten erhalten: $C_6H_5N:N \cdot OK \rightarrow C_6H_5 \cdot N:N \cdot \overset{\overset{O}{\parallel}}{OK}$.

Isomer mit den Phenylnitraminen, aber nicht tautomer sind die Nitroso-phenylhydroxylamine $C_6H_5 - N - N = O$, welche ihrerseits vielleicht wieder tautomer mit der Form $C_6H_5 - \overset{\overset{OH}{\mid}}{N} = N - OH$ sind. Interessanterweise entstehen diese Sub-

stanzen ebenfalls bei der Oxydation, unter bestimmten Bedingungen sogar vorwiegend aus Syndiazotatlösungen [Bamberger u. Bandisch, Ber. 42, 3568 (1909); 45, 2054 (1912)]. Die Oxydation der Diazotate entspricht so ganz der Oxydation der Oxime, worauf Bamberger hinweist [Ber. 45, 2055, Anm. 1 (1912)]:



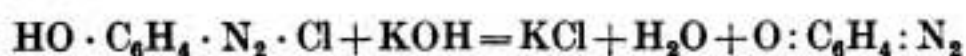
Dies ist wieder ein bedeutender Hinweis dafür, daß die Stereoisomerie der Diazotate ganz der Stereoisomerie der Oxime entspricht. Die Diazotate $C_6H_5N:NOH$ erscheinen eben als stereoisomere Oxime des Nitrosobenzols.

Durch vorsichtige Reduktion wurden aus Phenylnitramin sowohl [Bamberger, Ber. 27, 1181 (1894)] wie aus Nitrosophenylhydroxylaminen [Bamberger, Ber. 31, 582 (1898)] die Diazotate zurückgewonnen, und zwar in Form von Antidiazotaten.

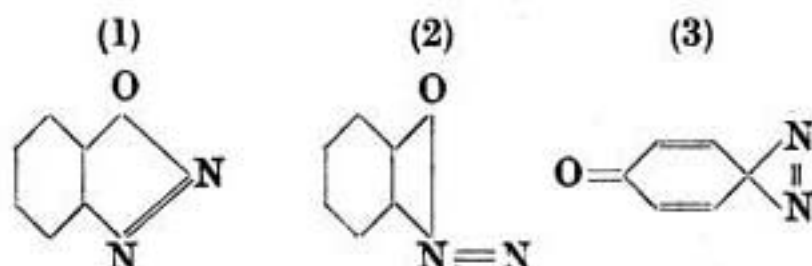
Über die Nitramine vgl. Backer, Die Nitramine und ihre Isomeren (Sammlung Ahrens), Stuttgart 1912.

Sogenannte Diazophenole oder Chinondiazide $O : C_6H_4 : N_2$.

Die aus den Diazophenolsalzen oder Oxyphenyldiazoniumsalzen durch Basen unter Anhydrierung entstehenden freien Diazophenole



welche, nebenbei bemerkt, die ersten Vertreter der von Griess¹⁾ entdeckten aromatischen Diazoverbindungen sind, wurden früher fast allgemein für ringförmige Diazoanhydride (1), von Bamberger²⁾ und von Hantzsch³⁾ für innere Diazoniumanhydride (2) gehalten; sie sind jedoch nach einer von L. Wolff⁴⁾ zuerst öffentlich begründeten Ansicht innere Anhydride vom Chinontypus (3) oder „Chinondiazide“:



also Chinone, in denen ein Sauerstoffatom durch die Diazogruppe ersetzt ist. Ihre Bildung aus den Diazophenolsalzen ist bereits auf S. 40 behandelt. Gegen Formel (1) spricht erstens die völlige Verschiedenheit der Diazophenole von den später zu besprechenden Anhydriden des Orthothiodiazophenols, welche als indifferente, farblose Verbindungen einen Fünfring vom Typus (1) enthalten müssen; zweitens, daß nicht nur Ortho-, sondern auch Paradiazophenole existieren; gegen Formel (2) spricht das völlige Fehlen des Salzcharakters; für Formel (3) spricht, daß die Diazophenole, was namentlich an dem einfachsten, halogenfreien p-Diazophenol hervortritt, gleich dem Diazomethan und dem Chinon, farbige und wasserlösliche Stoffe sind, die auch, gleich manchen Chinonen, Krystallwasser zu binden vermögen. Letztere Eigenschaft hat Vidal⁵⁾ veranlaßt, diese Substanzen als Hydrazinderivate aufzufassen, $O : C_6H_4 : N \cdot NH \cdot OH$, dem der chemische Charakter der Verbindungen aber nicht entspricht. Chemisch verhalten sich die

¹⁾ Ann. **113**, 201 (1890).

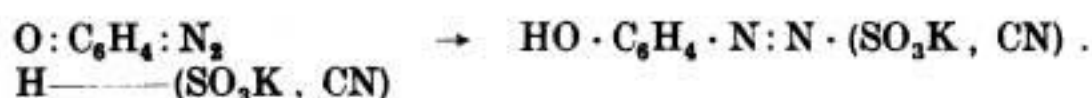
²⁾ Ber. **28**, 837, Anm. (1895).

³⁾ Hantzsch u. Davidson, Ber. **29**, 1522 (1896).

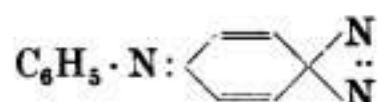
⁴⁾ Ann. **312**, 126 (1900).

⁵⁾ Z. f. Farben- und Textilchemie **4**, 481 (1905); C. C. 1905 II 1422.

Chinondiazide wie echte Diazokörper, gehen also z. B. in Oxydiazosulfonate und Oxydiazocyanide über:

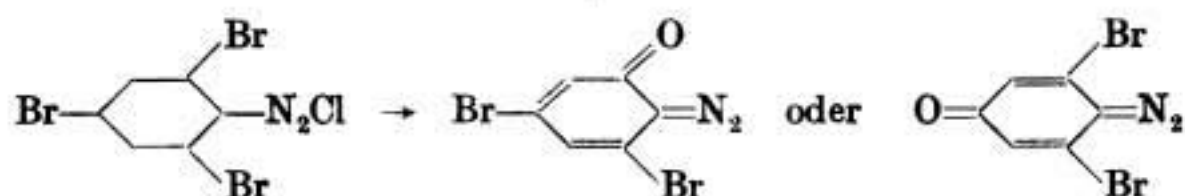


Verwandt den sogenannten Diazophenolen (Chinondiaziden) ist das Phenylimidochinondiazid:

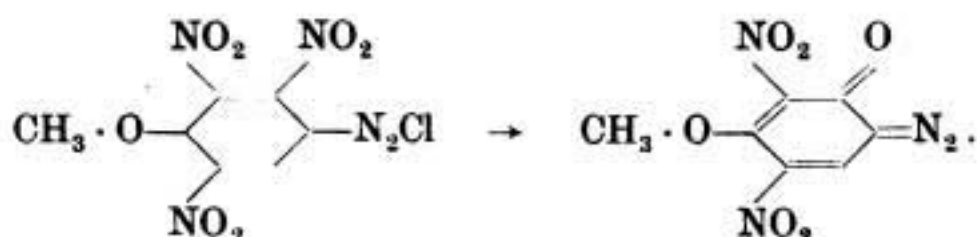


das sich aus Anilidodiazoniumsalzen $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{Cl}$ durch Basen ganz analog wie die Chinondiazide aus Oxydiazoniumsalzen bildet¹⁾.

Substituierte Diazophenole bilden sich eigentümlicherweise besonders leicht aus Diazoniumsalzen, bei denen das zugrunde liegende Amin mehrere negative Substituenten trägt. Die Tendenz zu ihrer Bildung ist so groß, daß ein Ortho- oder Parasubstituent (Cl, Br oder NO_2) vom Kern abgelöst wird und durch OH bzw. durch O ersetzt wird²⁾. So gehen die Diazoniumsalze des Tribromanilins in Dibromchinon-diazid über:



und ähnlich die Diazoniumsalze des Trinitroanisidins in Dinitrochinon-diazid (Meldola):

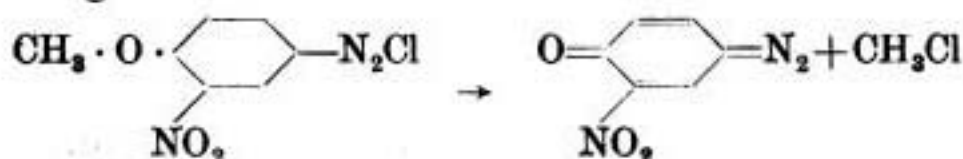


Die Reaktion verläuft häufig schon glatt beim Eintragen des Diazoniumsalzes in Natriumbicarbonat- oder Natriumacetatlösung;

¹⁾ Hantzsch, Ber. **35**, 888 (1902).

²⁾ Silberstein, Journ. pr. Chem. **27**, 98 (1883); Bamberger u. Kraus, Vierteljahrsschrift der Züricher Naturf. Ges. **24**, 257 (1899); Bamberger, Ber. **39**, 4248 (1906); Orton, Proceedings **19**, 161 (1903), Journ. Chem. Soc. **83**, 797 (1903), **87**, 99 (1905), **91**, 1559 (1907); Noelting u. Battegay, Ber. **39**, 79 (1906); Meldola u. Eyre, Proceedings **17**, 131, J. Chem. Soc. **79**, 1076 (1901); Meldola u. Hay, J. Chem. Soc. **95**, 1378 (1909); Meldola u. Reverdin, J. Chem. Soc. **97**, 1204 (1910).

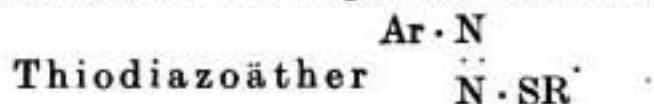
Bedingung ist aber, daß stets mehrere negative Substituenten am Benzolkern vorhanden sind. Noelting und Battagay wiesen bei chlorierten Sulfanilsäuren nach, daß bei der Trichlorverbindung die Ablösung eines Chloratoms sehr leicht vor sich geht, bei der Dichlorverbindung schon schwieriger und bei der Monochlorverbindung nur in geringem Maße. Klemenc¹⁾ konnte zeigen, daß unter besonderen Bedingungen (Erwärmen des Diazoniumsalzes mit Essigsäureanhydrid auf 80°) auch ein diazotierter Aminophenoläther unter Abspaltung der Äthergruppe in ein Diazophenol übergeht:



Klemenc schloß allerdings aus dieser Reaktion, daß das Reaktionsprodukt kein Chinondiazid, sondern ein inneres Diazoniumsalz (Formel 2, S. 60) sein müsse. Morgan und seine Mitarbeiter²⁾ wiesen aber erneut mit Recht darauf hin, daß die Farbigkeit und Beständigkeit mit dieser Salzformel nicht verträglich seien. Außerdem brachten sie durch neue experimentelle Belege den Nachweis, daß m-Diazophenole nicht existieren. Beim Versuch, sie zu isolieren, tritt immer Stickstoffentwicklung ein, während in der Ortho- und Parareihe sich beständige Verbindungen ergeben.

Die optische Untersuchung schließlich von Hantzsch und Lifschitz³⁾ zeigte, daß die Absorptionskurve des Diazophenols eine typische Ähnlichkeit mit der des Diazoessigesters aufweist, so daß die Chinon-diazid-Formel den Tatsachen am meisten Rechnung trägt.

b) Schwefelverbindungen der Diazokörper.



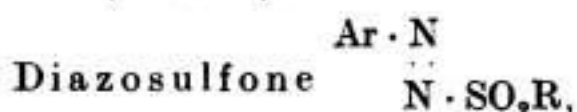
Von denselben entstehen besonders leicht die Thiophenyläther $\text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{SC}_6\text{H}_5$ aus Diazoniumsalzen und Natriumthiophenolaten. Sie sind im Gegensatz zu den unbeständigen Diazophenyläthern $\text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$ relativ stabil und werden durch Alkalien

¹⁾ Ber. **47**, 1407 (1914).

²⁾ Morgan u. Porter, Journ. Chem. Soc. **107**, 645 (1915); Morgan u. Tomlinson, Journ. Chem. Soc. **111**, 497 (1917).

³⁾ Ber. **45**, 3023 (1912).

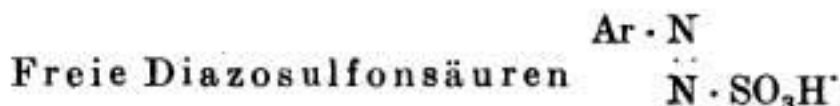
kaum, durch Säuren leichter gespalten¹⁾. Aus p-Nitrodiazoniumsalzen²⁾ entsteht durch Schwefelwasserstoff ein Disulfid $\text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{S}_2 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{Ar}$, sowie ein Schwefelwasserstoff-Additionsprodukt eines Diazosulphydrats $\text{Ar} \cdot \text{N}_2\text{SH}$, SH_2 . Auch aus Oxydiazonium-(diazophenol)salzen entstehen ähnliche Produkte³⁾. Diese Schwefelwasserstoff-Additionsprodukte sind monomolekular, also einheitliche Verbindungen von der Formel $\begin{array}{c} \text{Ar} \\ \diagup \\ \text{N} - \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{HS} \quad \text{SH} \end{array}$ und beanspruchen als die schwefelhaltigen Analoga des hypothetischen Verbindungsgliedes zwischen Diazoniumhydrat und Syndiazohydrat ein besonderes Interesse (s. S. 51).



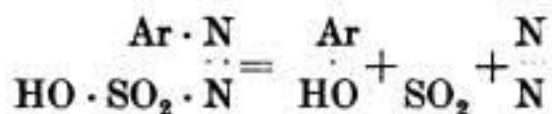
aus Diazoniumsalzen und sulfinsauren Salzen entstehend⁴⁾:



und deswegen lange Zeit als „sulfinsaure Diazobenzolsalze“ bezeichnet, sind keine Salze, sondern indifferente, relativ beständige farbige Azokörper und deshalb, sowie wegen ihrer Analogie mit den Antidiazosulfonaten, ebenfalls Antikörper⁵⁾. Sie bilden wie die meisten anderen Azokörper (Diazocyanide) mit noch einem Mol. Benzolsulfinsäure farblose Additionsprodukte vom Typus des Hydrazobenzols: $\text{Ar} \cdot \text{N} \cdot (\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$.



Von den stereoisomeren Diazosulfonaten liefern die Synsalze keine freie Synsulfonsäure, sondern nur ihre Zersetzungsprodukte gemäß der Gleichung:



Auch die meisten Antisulfonsäuren sind sehr zersetzlich; doch lassen sich einige, z. B. die freie p-Nitrosulfonsäure, besonders

¹⁾ Hantzsch u. Freese, Ber. **28**, 3237 (1895).

²⁾ Bamberger, Ber. **29**, 272 (1896).

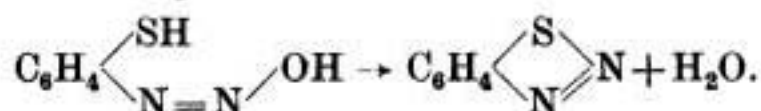
³⁾ Hantzsch u. Freese, Ber. **28**, 3249 (1895).

⁴⁾ Königs, Ber. **10**, 1232 (1877); v. Pechmann, Ber. **28**, 861 (1895).

⁵⁾ Hantzsch u. Singer, Ber. **30**, 312 (1897).

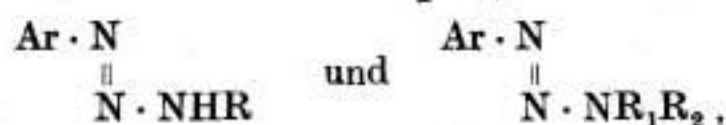
leicht aber die relativ stabilen, lange bekannten Diazophenolsulfonsäuren, z. B. $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{SO}_3\text{H} \end{smallmatrix}$ isolieren.

Thiodiazophenolanhydride oder Diazosulfide $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \text{N} \end{smallmatrix} \text{N}$; von P. Jacobson¹⁾ durch Diazotierung von o-Aminophenylmercaptanen erhalten, erinnern durch Beständigkeit, Mangel der eigentlichen Diazoreaktionen, Farblosigkeit, Flüchtigkeit usw. viel mehr an die Azimidokörper als an die Diazophenole; sie enthalten deshalb auch gleich den ersteren einen Fünfring, in denen die 2 Stickstoffatome ihren Diazocharakter eingebüßt haben²⁾; sie sind auch nur aus Orthoderivaten erhältlich und entstehen danach durch folgenden Ringschluß:

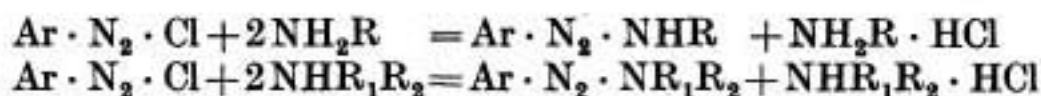


c) Stickstoffverbindungen der Diazokörper.

Sogenannte Diazoaminokörper; Triazene:



schon von Griess³⁾ entdeckt und nach seiner Auffassung als Additionsprodukte von Diazobenzol $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2$ mit Amidobenzolen $\text{Ar} \cdot \text{NH}_2$ „Diazoamidobenzole“ genannt, sind gut bekannt; hier seien nur die für ihre Konstitution maßgebenden Gesichtspunkte hervorgehoben. Ihre allgemeinste Bildungsgleichung aus Diazoniumsalzen und primären oder sekundären Basen:



führt zwar bei Anwendung von Ammoniak und den primären Aminen der Methylaminreihe nicht zum einfachsten Benzolazoamid $\text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{NH}_2$ und seinen Derivaten, gelingt aber sowohl mit vielen fetten Aminen [Dimethylamin, Piperidin⁴⁾] als auch mit aromatischen Aminen. Dieser Bildung entspricht umgekehrt ihre

¹⁾ Ann. 277, 209 (1893).

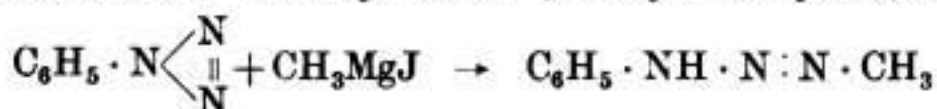
²⁾ Die Muttersubstanz dieser Diazosulfide, das 1, 2, 3-Thiodiazol, ist von Wolff [Ann. 333, 18 (1904)] isoliert worden und besitzt auch keinen Diazocharakter mehr.

³⁾ Ann. 211, 258 (1862).

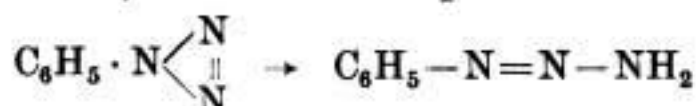
⁴⁾ Bayer u. Jäger, Ber. 8, 148, 893 (1875).

Rückverwandlung in dieselben Komponenten durch Säuren. Ihre Entstehung kann auf das allgemeine Reaktionsschema auf S. 56 zurückgeführt werden, wobei die Syndiazoaminokörper als intermediäre, aber nicht isolierbare Zwischenprodukte anzunehmen sind. Die früher ziemlich verbreitete Annahme, daß zuerst Additionsprodukte von Diazoniumchlorid und Anilinbasen von der Formel $\text{Ar} \cdot \text{NH} \cdot \text{NCl} \cdot \text{NHR}$ entstünden, ist mit der Diazoniumformel kaum vereinbar und auch zur Erklärung der Tautomerie der Diazoaminokörper (s. unten) nicht nötig.

Die einfachsten Diazoaminoverbindungen lassen sich nach der Methode von Griess nicht herstellen, da sich bei der Anwendung von Ammoniak, Methylamin, Äthylamin und Allylamin Bis-diazo-aminokörper bilden¹⁾. Erst Dimroth²⁾ gelang es, diese Körper auf einem anderen Wege zu synthetisieren, indem er Alkyl- und Arylderivate der Stickstoffwasserstoffsäure, z. B. Diazobenzolimid, auf Organomagnesiumverbindungen einwirken ließ. So entstand aus Diazobenzolimid und Methylmagnesiumjodid das Diazobenzol-methylamid (Phenyl-methyl-triazen):



Das Diazobenzolamid (Phenyltriazen) erhielt Dimroth³⁾ durch vorsichtige Reduktion des Diazobenzolimids (mit Zinnchlorür in ätherischer Salzsäure) bei tiefer Temperatur:



Ein Cyan-Substitutionsprodukt des Phenyltriazens, das 1-Phenyl-2-cyantriazen (Benzol-azo-cyanamid) $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CN}$ erhielten Wolff und Lindenhayn⁴⁾ auf ähnlichem Wege durch Anlagerung von Cyankalium an Diazobenzolimid.

Auch die Diazo-amino-phenole $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ lassen sich nicht direkt herstellen. Wohl⁵⁾ ist es gelungen, diese Körper durch Verseifen der Ester dieser Phenole (Benzoessäure-ester) zu erhalten.

Die Bildung von Diazoaminokörpern durch Einwirkung von

¹⁾ Goldschmidt u. Badl, Ber. **22**, 933 (1889).

²⁾ Ber. **36**, 909 (1903); **38**, 670, 2328 (1905); **39**, 3905 (1906).

³⁾ Ber. **40**, 2376 (1907).

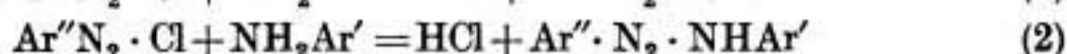
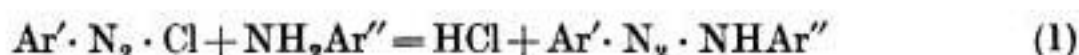
⁴⁾ Ber. **37**, 2374 (1904).

⁵⁾ Ber. **36**, 4143 (1904).

Anilinbasen auf normale Diazotatlösungen, Diazooxyde, Nitrosamine und Nitrososäureanilide läßt sich zwar empirisch meist einfach formulieren, kann jedoch auf verschiedene Weise verlaufen¹⁾.

Die im Gegensatz zu den meist farblosen Diazosauerstoffverbindungen $\text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OR}$ meist farbigen Diazoaminokörper verbinden sich trotz ihrer neutralen Reaktion mit starken Säuren zu unbeständigen Salzen, z. B. $\text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{NHR} \cdot \text{HCl}$, bilden aber auch Metallsalze $\text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{NMe} \cdot \text{R}$, von denen, entsprechend der Bindung des Metalls an Stickstoff, namentlich die Quecksilber-, Silber- und Cuprosalze viel beständiger sind als die Alkalisalze. Aus diesen Salzen entstehen Säurederivate, z. B. $\text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{N}(\text{COC}_6\text{H}_5)\text{R}$.

Als Antidiazokörper charakterisieren sie sich durch relative Beständigkeit (geringe Explosibilität) und sehr langsame Kuppelung und weiterhin auch durch die Bildung von Mischkrystallen²⁾ mit Anti-benzal-phenylhydrazonen; ferner auch durch die merkwürdige und vielfach untersuchte Tautomerie der Diazoaminokörper von unsymmetrischer Strukturformel $\text{Ar}' \cdot \text{N}_3\text{H} \cdot \text{Ar}''$. Diese Tautomerie zeigt sich darin, daß zwar gemäß den Bildungsgleichungen

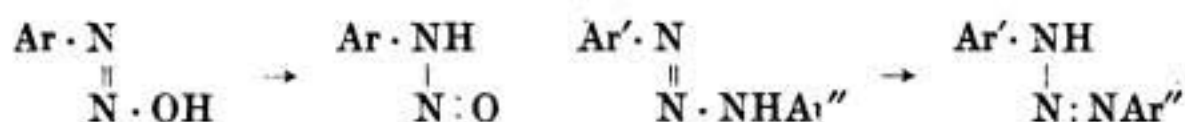


zwei strukturverschiedene Diazoaminokörper entstehen sollten, daß aber tatsächlich nur ein einziger Körper entsteht, der jedoch nach beiden Formeln reagiert, da er sich durch Salzsäure sowohl nach Formel (1) in $\text{Ar}' \cdot \text{N}_2\text{Cl} + \text{NH}_2\text{Ar}''$, als auch nach Formel (2) in $\text{Ar}''\text{N}_2\text{Cl} + \text{NH}_2\text{Ar}'$ spaltet.

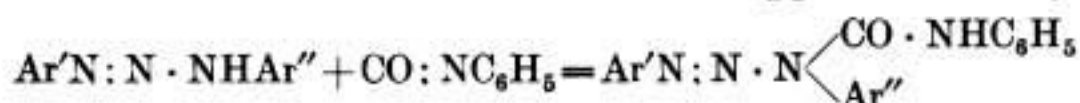
Diese Tautomerie der Diazoaminokörper ist vollkommen analog der Tautomerie zwischen Antidiazohydraten und primären Nitrosaminen. Wie das Hydroxylwasserstoffatom der Antidiazohydrate wandern und so Nitrosamine erzeugen kann, so wird auch das an gleicher Stelle befindliche Imidwasserstoffatom der Antidiazaminokörper in gleichem Sinne wandern:

¹⁾ Vgl. Niementowski, Ber. **26**, 49 (1893); Zeitschr. phys. Chem. **22**, 145 (1897); Mehner, Journ. pr. Chem. **65**, 401 (1901); Meunier, C. r. **137**, 1264 (1903); Vignon u. Simonet, C. r. **140**, 1038 (1905); Morgan u. Wootton, Proceed. **21**, 179 (1905); Morgan u. Clayton, Proceed. **21**, 182 (1905), **22**, 174 (1905); Morgan u. Upton, I. Chem. Soc. **111**, 187 (1916).

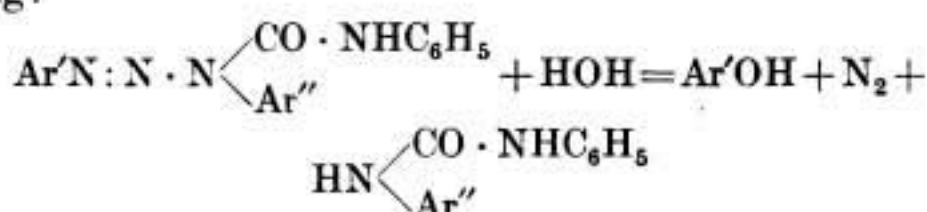
²⁾ Ciusa u. Pestalozza, Gazz. chim. **41**, I, 391 (1911).



und so den leichten Übergang der beiden strukturisomeren Formen veranlassen können. Während aber die beiden Verbindungen $\text{Ar} \cdot \text{N}_2\text{OH}$ ganz verschiedenen Typen zugehören, also chemisch erheblich verschieden sind und deshalb bisweilen isoliert werden können, sind die beiden Verbindungen $\text{Ar}' \cdot \text{N}_3\text{H} \cdot \text{Ar}''$ von gleichem Typus und deshalb einander so ähnlich, daß man sie nicht trennen kann. Denn gerade wegen dieser Ähnlichkeit wird der Wasserstoff auch leicht wieder im umgekehrten Sinne zurückwandern und so die Reaktionsfähigkeit im Sinne beider Formeln veranlassen können. Doch ist die Konstitution vieler Diazoaminokörper durch H. Goldschmidt¹⁾ bei Ausschluß von Wasser (Vermeidung von Dissoziation und von Ionenreaktionen) folgendermaßen bestimmt worden: durch Addition von Phenylisocyanat wird zuerst das Imidwasserstoffatom ersetzt durch die Gruppe $\text{CO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$:



Ein solches Diazoharnstoffderivat ist einheitlich; denn es spaltet sich einheitlich entsprechend der obigen Formel, da gemäß der Gleichung:



ausschließlich derjenige Benzolrest als Phenol abgespalten wird, der ursprünglich mit der Diazogruppe verbunden war, während der andere an der Harnstoffgruppe verbleibt. Ebenso wird umgekehrt ein Diazoaminokörper von der Formel $\text{Ar}'' \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{NHA}_1'$ analog durch die „Phenylisocyanatreaktion“ als Endprodukte $\text{Ar}''\text{OH}$, N_2 und $\text{Ar}'\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ liefern. Nach dieser Methode ist gefunden worden, daß der Imidwasserstoff in unmittelbarer Nähe des negativeren Benzolrestes fixiert ist; denn $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_3\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ erweist sich danach als $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, dagegen $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_3\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ umgekehrt als $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$.

¹⁾ Ber. **21**, 2578 (1888), **38**, 1096 (1905); vgl. Dimroth, Ber. **38**, 675 (1905); **40**, 2394 (1907).

Nach Ansicht von Dimroth¹⁾ besteht übrigens eine Tautomerie bei den reinen Diazoaminokörpern nicht; vielmehr kommt ihnen immer eindeutig eine bestimmte Konstitution zu. Erst bei Einwirkung eines zweiten Stoffes (z. B. Salzsäure bei höherer Temperatur) tritt eine Wanderung des Wasserstoffatoms auf.

Eigentümliche „Wanderungen von Diazogruppen“²⁾ sind mehrfach beobachtet worden; wenn z. B. aus $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ nicht nur das Monobromderivat $\text{BrC}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_3\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, sondern zum Teil auch das Dibromderivat $\text{BrC}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_3\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ entsteht, so ist dies kaum anders als auf einen seiner Bildung vorangehenden Platzwechsel: $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 = \text{BrC}_6\text{H}_4\text{NH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$ zurückzuführen. Derartige Reaktionen, ebenso wie auch gewisse Andeutungen von Isomerien bei Diazoaminokörpern³⁾ sind noch unerklärt. — Durch Fluorwasserstoff gehen Diazoaminokörper, namentlich die Piperidide, in Fluorbenzole über⁴⁾.

Abkömmlinge der Diazoaminokörper, in denen das Imidwasserstoffatom durch Hydroxyl bzw. Amid ersetzt ist, sind die sogenannten Diazoxyaminoverbindungen $\text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{NOH} \cdot \text{R}$, welche, abgesehen von komplizierteren Bildungsweisen⁵⁾, aus Diazobenzollösung und α -substituierten Hydroxylaminen entstehen⁶⁾:



sowie die sogenannten Diazohydrazide $\text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{N}(\text{NH}_2) \cdot \text{R}$

¹⁾ Ber. **40**, 2390 (1907); vgl. Noelting u. Binder, Ber. **20**, 3004 (1887).

²⁾ Griess, Ber. **15**, 2160 (1882); Schraube u. Fritsch, Ber. **29**, 287 (1896); Hantzsch u. F. M. Perkin, Ber. **31**, 1412 (1898).

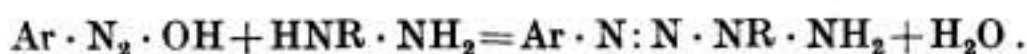
³⁾ Hantzsch u. F. M. Perkin, Ber. **30**, 1394 (1897); Isomerien sind bei Diazoaminokörpern in der Literatur mehrfach angedeutet (Vaubel, Zeitschr. f. angew. Ch. **15**, 1209 [1902]; Orlov, Journ. russ. phys. chem. G. **38**, 587 [1906], Chem. C. 1906, II, 1569; Dimroth, Ber. **40**, 2382 [1907]; Richard Müller, Zeitschr. phys. Ch. **86**, 177 (1914); Schaum, Schaeeling u. Klausing, Ann. **411**, 193 [1916]). Von diesem Isomeren ist das eine immer äußerst labil, häufig nur durch einen um wenige Grade abweichenden Schmelzpunkt charakterisiert, so daß der Nachweis seiner Existenz häufig noch unsicher ist. Früher faßte man diese Erscheinung als „physikalische Isomerie“ auf, während man jetzt dazu neigt, sie als chemische Isomerie anzusprechen (vgl. auch Dimroth Ber. **40**, 2385 [1907]). Schaum bezeichnet demgemäß diese Isomerie als „kryptochemischen Polymorphismus“ (Chem. Ztg. 1914, 257; Ann. **411**, 161 [1916]).

⁴⁾ Wallach, Ann. **235**, 255 (1886) u. **243**, 219 (1888).

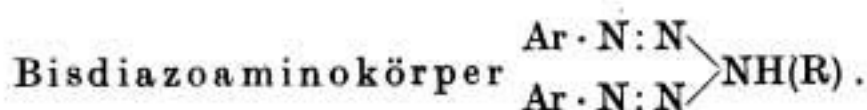
⁵⁾ Bamberger, Ber. **29**, 104 (1896); **32**, 3554 (1899); Otto Fischer, Journ. prakt. Chem. **92**, 60 (1915); vgl. auch Mai, Ber. **24**, 3418 (1891); **25**, 1685 (1892); **39**, 876 (1906).

⁶⁾ Bamberger, Ber. **30**, 2278 (1897); **32**, 1546 (1899); Ann. **353**, 228 (1907).

[Benzolazohydrazide¹⁾], welche ganz analog aus Diazobenzollösung und Hydrazinen entstehen:



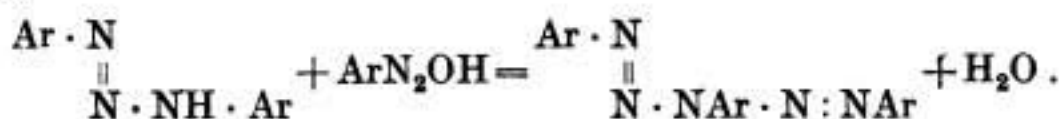
Letztere enthalten bereits eine Kette von 4 Stickstoffatomen; eine solche von 5 Stickstoffatomen besitzen die



Zuerst von H. Goldschmidt²⁾ aus Diazoniumsalzen und fetten Aminen erhalten:



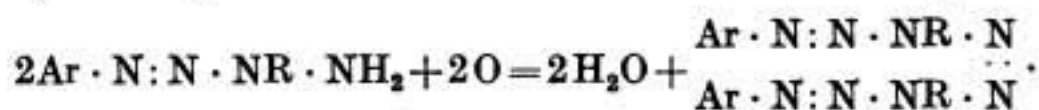
sind sie durch v. Pechmann³⁾ eingehender untersucht worden. Letzterer hat auch den einfachsten Repräsentanten $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{N})_2 \cdot \text{NH}$ isoliert. Die Verbindungen sind farbige, meist recht explosive Substanzen. Diejenigen, welche noch ein Imidwasserstoffatom enthalten, bilden ziemlich beständige Salze von der Formel $\text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{NMe} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{Ar}$. Ihre Konstitution ist später von Dimroth⁴⁾ eingehend untersucht und die Goldschmidtsche Formel bestätigt worden. Bezüglich ihrer Konfiguration ist anzunehmen, daß sie mindestens die eine Diazogruppe in der Antikonfiguration enthalten, da sie auch aus Antidiazaminokörpern und „normaler Diazolösung“ entstehen:



Die längste bisher bekannte Kette von nicht weniger als 8 Stickstoffatomen enthalten die von A. Wohl⁵⁾ entdeckten



die Oxydationsprodukte der oben erwähnten Diazohydrazide:



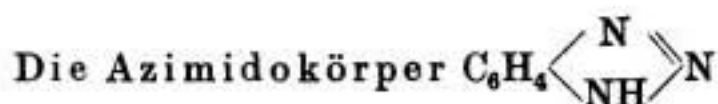
¹⁾ A. Wohl, Ber. **33**, 2741 (1900); Emil Fischer, Ann. **199**, 306 (1879); Ber. **43**, 3500 (1910).

²⁾ Ber. **22**, 934 (1889).

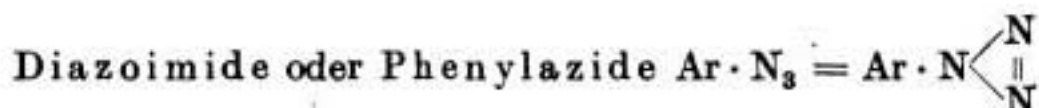
³⁾ Ber. **27**, 703, 899 (1894); **28**, 171 (1895).

⁴⁾ Dimroth, Eble u. Gruhl, Ber. **40**, 2390 (1907).

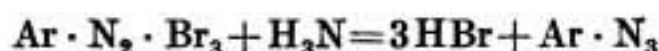
⁵⁾ Ber. **33**, 274 (1900).



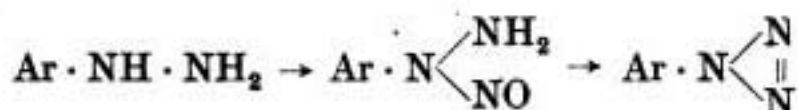
leiten sich zwar gleich den Thiodiazophenolanhydriden genetisch von Diazokörpern ab, da sie aus Orthodiaminen und salpetriger Säure (wohl als innere Anhydride eines Orthoaminodiazohydrats $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup N:N \cdot OH \\ \diagdown NH_2 \end{smallmatrix}$) entstehen, besitzen jedoch ebenso wie die analogen Schwefelkörper keinen Diazocharakter mehr. Ähnliches gilt für die aus demselben Grunde nur kurz erwähnten



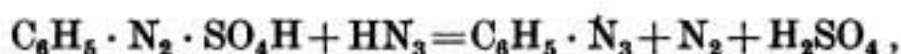
die aus Diazoniumtrihaloiden und Ammoniak entstehen:



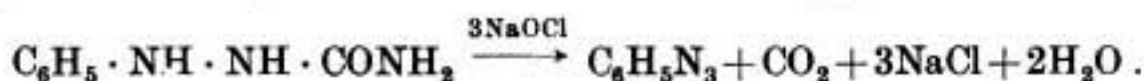
aber auch aus primären Hydrazinen durch salpetrige Säure als Anhydrisierungsprodukte der primär gebildeten Nitrosohydrazine auftreten¹⁾:



Noch einfacher²⁾ können sie aus Diazoniumsalzen und Stickstoffwasserstoffsäure hergestellt werden:



ferner aus Phenylsemicarbazid mit Natriumhypochlorit³⁾



d) Kohlenstoffverbindungen der Diazokörper (Azokörper).

Dieselben sind, weil sie die Gruppe $Ar \cdot N : N \cdot C$ enthalten, mit noch mehr Recht als die bisherigen Gruppen als Azokörper zu bezeichnen, wie sie denn vermittle der bereits besprochenen Diazocyanide (Azocyanide) $Ar \cdot N : N \cdot CN$ zum Azobenzol hinüberleiten.

Gemischte Azokörper $Ar \cdot N : N \cdot Alkyl$

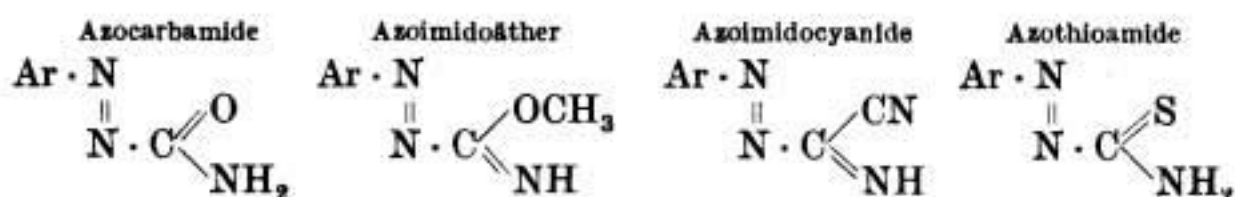
bestehen namentlich in Form zahlreicher Abkömmlinge der Diazo-

¹⁾ Thiele, Ber. **41**, 2681; Stollé, Ber. **41**, 2811 (1908); vgl. E. Fischer, Ann. **190**, 98 (1877).

²⁾ Noetting u. Michel, Ber. **26**, 86 (1893).

³⁾ Darapsky, Ber. **40**, 3035 (1907).

cyanide, die durch Aufspaltung der Cyangruppe und Anlagerung von H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, SH_2 , NH_3 , HCN usw. gebildet werden¹⁾. Da sie aus den Antidiazocyaniden entstehen und ziemlich beständig sind, besitzen sie die Antikonfiguration; die schon an sich leicht isomerisierbaren Syndiazocyanide wandeln sich also bei diesen Additionen spontan in die Antikörper um. Man kennt z. B.

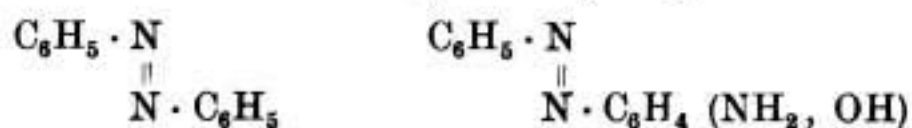


Aus diesen Derivaten von Benzol(di)azocarbonsäuren kann man auch Salze $\text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{COOMe}$ der in freiem Zustande fast spontan zerfallenden Säuren erhalten. Solche Salze und Äther entstehen auch durch Oxydation von Phenylhydrazinderivaten, z. B. von $\text{Ar} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ ²⁾. Als erster Repräsentant dieser Gruppe ist das Benzoylazobenzol³⁾ $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$ (rote unbeständige Verbindung) aus Benzoylphenylhydrazin erhalten worden.

1. Azokörper der Benzolreihe und Azofarbstoffe

sollen hier nur insoweit behandelt werden, als sie zu den Diazokörpern in Beziehung stehen und als ihre Auffassung durch die Theorie der Diazoverbindungen beleuchtet wird. Die allgemeinen Bildungsweisen und Eigenschaften der Azofarbstoffe können hier übergangen werden.

Daß das Azobenzol und die Azofarbstoffe, z. B. Amino- und Oxyazobenzol der Antireihe zugehören, entsprechend den Formeln



folgt aus ihrer großen Beständigkeit und im speziellen aus ihrer Ähnlichkeit mit den Anti(di)azobenzolcyaniden, die bereits zu den echten Azokörpern gerechnet werden können⁴⁾. In Parallele mit

¹⁾ Hantzsch u. O. W. Schultze, Ber. **28**, 2073 (1895).

²⁾ Widman, Ber. **28**, 1925 (1895).

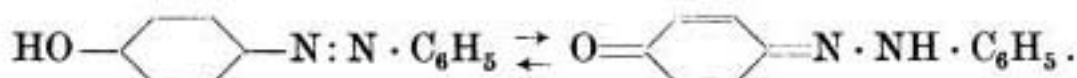
³⁾ E. Fischer, Ann. **190**, 126 (1877).

⁴⁾ Ein isomeres Syn-azobenzol glaubten C. und R. Gortner (Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1294 [1910]; vgl. Bruni, Mem. Linc. **9**, 61 [1912]) gefunden zu haben. Hartley und Stuart (I. Chem. Soc. **105**, 309 [1914]) wiesen aber nach, daß diese Substanz nur ein konstant schmelzendes Gemisch von Azobenzol und

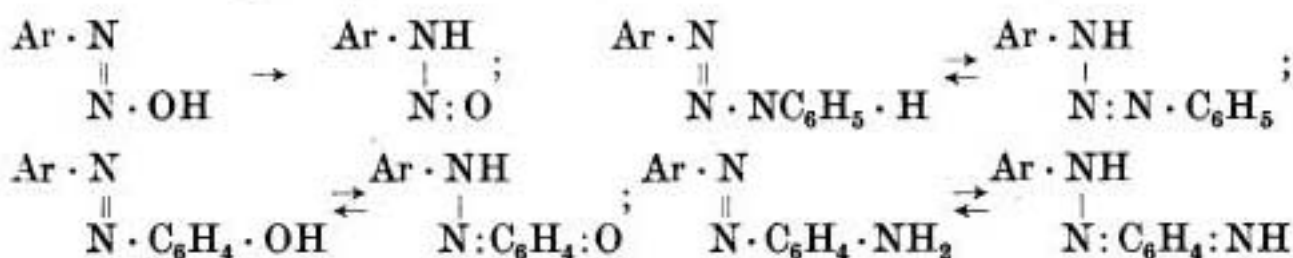
einer für viele Antidiazokörper charakteristischen Erscheinung tritt aber auch eine bekannte wichtige Eigenschaft namentlich der Oxyazokörper, nämlich die

Tautomerie der Azofarbstoffe.

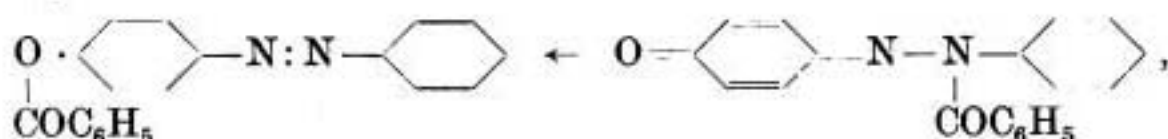
Diese Frage ist sehr intensiv bearbeitet worden¹⁾. Für Ortho- und Para-Oxyazokörper sind, worauf Zincke²⁾ beim Benzol-azo- β -Naphthol zuerst aufmerksam gemacht hat, die tautomeren Formen von Chinonhydrazonen möglich:



Diese Tautomerie ist ein Spezialfall der bei allen Antidiazokörpern mit beweglichen Wasserstoffatomen beobachteten Erscheinung, die schon bei Antidiazohydraten und Antidiazooaniliden (Diazoaminokörpern) behandelt worden ist. Folgende Nebeneinanderstellung möge dieses verdeutlichen:



Mc Pherson³⁾ gelang es, ein solches Isomerenpaar bei dem p-Oxyazobenzol zu isolieren:



von dem sich das Hydrazon, wie Willstätter und Veraguth⁴⁾ feststellten, leicht durch Schütteln mit Kali in Äther in das Oxyazobenzolderivat umlagern läßt. Nun besteht sonst bei solchen

Azoxybenzol ist. Reissert (Ber. **42**, 1366 [1909]; vgl. Angeli, Über die Konstitution der Azooxyverbindungen, S. 8 [Sammlung Ahrens], Stuttgart 1913) hat zwei isomere Azooxybenzole (Fp. 36° bzw. 84°) gefunden. Ob hier Stereoisomerie oder Polymorphismus (siehe S. 68, Anm. 3) vorliegt, ist noch nicht geklärt. Bei dem p-Azotoluol und o-Azotoluol haben Schaum, Schaeling und Klausung (Ann. **411**, 191, 193 [1911]) Polymorphismus festgestellt.

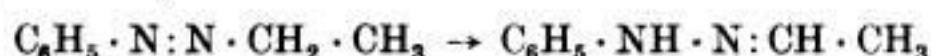
¹⁾ Geschichtlicher Überblick: Auwers, Ann. **360**, 11 (1908); Wieland, Die Hydrazine, 154ff., Stuttgart 1913. Dasselbst Literatur.

²⁾ Zincke u. Bindewald, Ber. **17**, 3032 (1884).

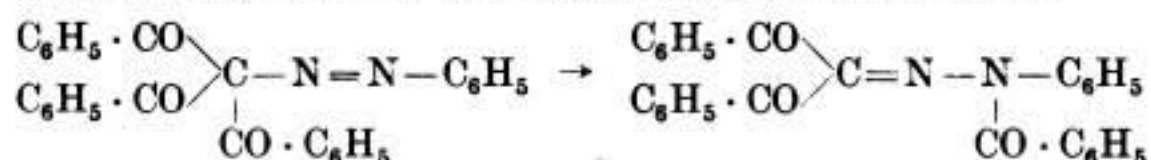
³⁾ Ber. **28**, 2414 (1895).

⁴⁾ Ber. **40**, 1432 (1907).

tautomerer Körpern allgemein das Bestreben, die Azogruppe durch Angliederung eines Wasserstoffes und Verlegung der Doppelbindung in die Hydrazongruppe zu verwandeln. Sehr deutlich zeigt sich das bei den fettaromatischen Azoverbindungen (s. S. 91), z. B. bei der Umwandlung von Benzol-azo-äthan in Aldehyd-phenylhydrazon¹⁾:



Diesem Bestreben können aber konstitutive Einflüsse entgegenwirken, wenn das Molekül CO-, NO₂-, NO- oder ähnliche Gruppen enthält. Vor allem ist es der Chinonkern mit seiner Tendenz, in den thermodynamisch begünstigteren Benzolkern überzugehen, welcher der Hydrazonbildung entgegenarbeitet. Die Oxy-Azobenzole haben sich so als Azokörper herausgestellt²⁾. Das Umlagerungsbestreben ist so groß, daß nicht nur Wasserstoff, sondern auch Acyle wandern (obiges Beispiel). Sogar an Kohlenstoff gebundene Acyle verändern ihren Platz, um die stabilste Lage des Moleküls einzustellen, wie dies Dimroth und Hartmann³⁾ am Phenyl-azo-tribenzoylmethan gezeigt haben, welches in das N-Benzoyl-phenylhydrazon des Diphenyl-triketons übergeht. Hier ist also das Hydrazon die begünstigte Konfiguration:



Die fettaromatischen Azokörper, die aus Diazoniumsalzen durch Kuppelung mit Alkalisalzen schwach saurer (phenolähnlicher) Substanzen der Fettreihe⁴⁾, wie Isonitroäthanen, Acetessigester, Cyanessigester, Benzylcyanid u. a. entstehen, weisen gleiche Isomerieerscheinungen auf. Hier ist die Bildung von Hydrazonen die Regel, worauf V. Meyer⁵⁾ zuerst aufmerksam gemacht hat. Mitunter gelingt es, 2 Isomere zu fassen. Doch ist deren Konstitution nicht so eindeutig festgelegt wie in dem Fall von Dimroth und Hartmann (s. oben).

¹⁾ E. Fischer, Ber. **29**, 793 (1896); vgl. Thiele u. Heuser, Ann. **290**, 9 (1896).

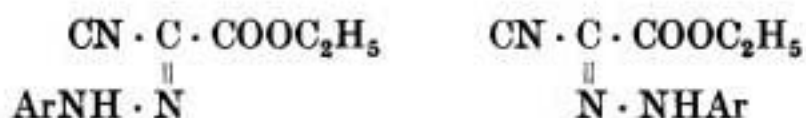
²⁾ Goldschmidt u. Löw-Beer, Ber. **38**, 1098 (1905); Auwers u. Eckhardt, Ann. **359**, 336 (1908); Auwers, Ann. **360**, 17 (1908); Hantzsch u. Glover, Ber. **39**, 4163 (1906); Gorke, Koeppe u. Staiger, Ber. **41**, 1168 (1908).

³⁾ Ber. **40**, 4460 (1907); Ber. **41**, 4012 (1908).

⁴⁾ V. Meyer, Ber. **8**, 751 (1875); V. Meyer u. Züblin, Ber. **11**, 1418 (1878).

⁵⁾ Ber. **21**, 12 (1888).

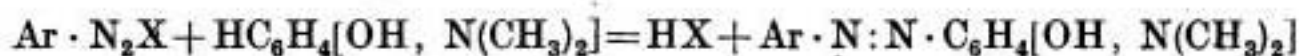
Es kann hierbei eine Komplikation insofern eintreten, als auch an der C=N-Bindung durch Cis- und Translagerung Stereoisomerie eintreten kann. Die beiden Formen des sogenannten Benzolazocyanessigesters haben sich z. B. als stereoisomere Hydr-
azone



erwiesen¹⁾).

2. Bildung von Azofarbstoffen aus Diazokörpern; Kuppelung.

Auch diese höchst wichtige Reaktion soll hier nur insoweit behandelt werden, als sie zur Theorie der Diazokörper in Beziehung steht. Daß die empirisch einfachste Formulierung der Reaktion zwischen Diazokörpern und Phenolen bzw. Aminen:



tatsächlich viel komplizierter verläuft, und daß aus der sicher festgestellten Konstitution der gebildeten Azofarbstoffe nicht auf die Konstitution des ursprünglichen Diazokörpers geschlossen werden darf, wie dies lange Zeit geschehen ist, folgt mit Sicherheit aus allen vorhergehenden Entwicklungen.

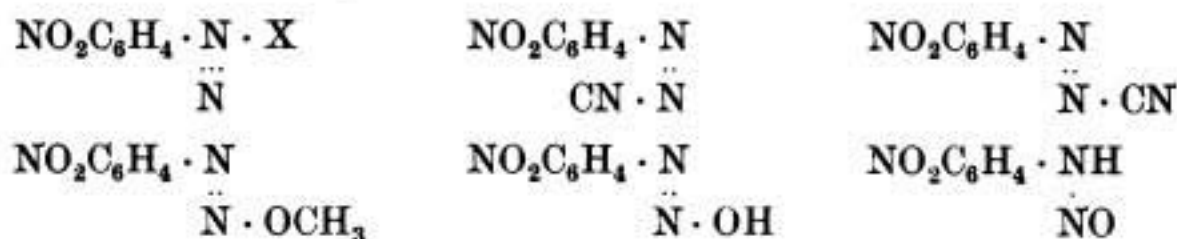
So sehr auch diese Reaktion von der spezifischen Konstitution der beiden reagierenden Stoffe beeinflußt wird, so gilt doch zunächst allgemein folgende bekannte, durch H. Goldschmidt²⁾ exakt bewiesene Tatsache: Die Kuppelung wird sowohl durch Säuren wie durch Basen gehemmt; die Geschwindigkeit der Farbstoffbildung ist umgekehrt proportional der Konzentration sowohl von Wasserstoffionen als auch von Hydroxylionen, wodurch sich erklärt, daß „normale Diazohydratlösungen“ am raschesten kuppeln, während Diazoniumsalze durch die freiwerdende Säure an der Kuppelung gehindert werden.

Ferner ist die Kuppelungsgeschwindigkeit nicht nur von der Konstitution der Phenole und Amine abhängig, sondern auch von der der Diazokörper $\text{Ar} \cdot \text{N}_2\text{X}$. Die Diazoverbindungen negativ (Cl, Br, NO₂, SO₃H) substituierter Aniline reagieren schneller

¹⁾ Hantzsch u. Thompson, Ber. **38**, 2266 (1905).

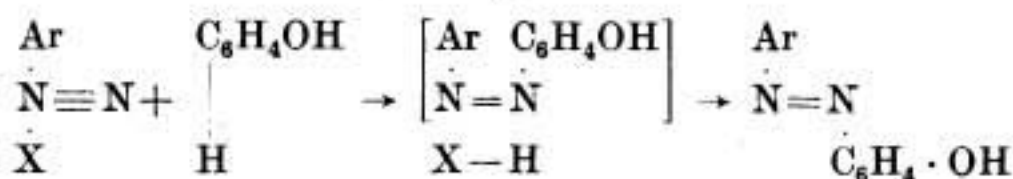
²⁾ Ber. **29**, 1369 (1896); **30**, 670, 2075 (1897); **32**, 355 (1899); **33**, 893 (1900); vgl. auch Zeitschr. phys. Chem. **29**, 89 (1899); Ann. **351**, 108 (1907).

(„energischer“) als die nichtsubstituierten Verbindungen¹⁾. Umgekehrt wirkt aber ein negativer Substituent in den mit den Diazoverbindungen zu vereinigenden Phenolen und Aminen der Kuppelung entgegen. Hier erhöhen gerade positive Reste (Alkylgruppen²⁾, Alkoxygruppen) die Reaktionsgeschwindigkeit, besonders wenn dieselben in Metastellung stehen⁴⁾. Vor allem aber ist die Konstitution der Diazogruppe von Einfluß auf die Kuppelung, wie schon auf S. 38 ausgeführt worden ist. Die ursprüngliche Ansicht, daß die Kuppelung auf „normale“ Diazokörper beschränkt sei, mußte dahin erweitert werden, daß unter Umständen sogar alle Gruppen der Diazokörper kuppeln können, wie dies z. B. für alle Typen des p-Nitrodiazobenzols einschließlich des Nitrosamins nachgewiesen worden ist, nämlich für



Der Verlauf des Kuppelungsvorganges wird natürlich je nach der Konstitution der reagierenden Diazokörper anders zu formulieren sein.

Diazoniumsalze werden in „Anti“azofarbstoffe jedenfalls ganz analog verwandelt werden, wie in Anti(di)azocyanide oder Anti(di)azosulfonate. Denn da z. B. die (Di-)Azosulfonate bereits als Azofarbstoffe betrachtet werden können, so ist deren Entstehung von einer echten Kuppelung prinzipiell gar nicht verschieden. Bei der Farbstoffbildung wird also wohl auch hier primär der äußerst labile „Synfarbstoff“, und erst sekundär der stabile Antifarbstoff entstehen³⁾:



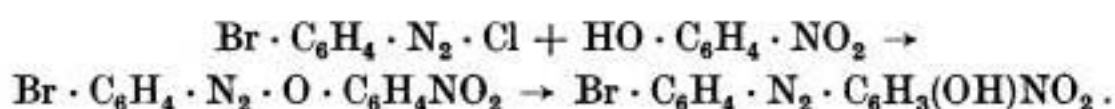
Hierbei muß man mit der Möglichkeit rechnen, daß aus Diazoniumsalz und Phenol primär ein Syndiazophenyläther $\text{Ar} \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$ entsteht, welches dann zu $\text{N} : \text{N}$ übergeht.

¹⁾ Kurt H. Meyer, Irschick u. Schlösser, Ber. **47**, 1741 (1914).

²⁾ Auwers u. Michaelis, Ber. **47**, 1275 (1914).

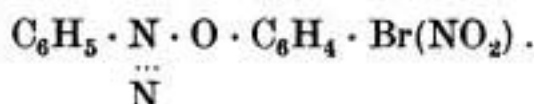
³⁾ Vgl. hier Charrier, Gazz. chim. **44** II, 503 (1914).

entstehen und dieser sekundär in den isomeren Azofarbstoff $\text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ umgelagert werden kann. Einen solchen Reaktionsverlauf hat schon Kekulé¹⁾ vorausgesetzt, und von anderen Autoren ist er später wiederholt diskutiert worden²⁾. Aber erst Dimroth³⁾ gelang es, die Auflösung der Kuppelungsreaktion in diese 2 Phasen experimentell zu realisieren, indem er bei der Einwirkung von p-Brombenzol-diazoniumchlorid auf p-Nitrophenol zunächst ein sehr labiles Reaktionsprodukt erhielt, welches alle Eigenschaften eines Diazoäthers zeigte, und welches sich durch Erhitzen auf 80° in den echten Azofarbstoff verwandelte:



Hierdurch wird die vollkommene Analogie der Einwirkung von Diazoverbindungen auf Phenole mit der Einwirkung der Diazoverbindungen auf Amine klar erwiesen.

Es sei aber darauf hingewiesen, daß Auwers⁴⁾ diesen Zwischenverbindungen bei der Kuppelung eine andere Konstitution erteilt. Er faßt sie auf als salzartige Verbindungen der stark sauren (halogenierten oder nitrierten) Phenole mit den Diazoniumbasen entsprechend der Formel



Darauf hinzielende Untersuchungen Dimroths⁵⁾ haben ergeben, daß die Reaktionsprodukte der stark sauren Phenole — Pikrinsäure und Dinitrophenol — zweifellos Diazoniumsalze sind; ihre Leitfähigkeit in Aceton-Wassergemischen ist von derselben Größenordnung wie die des Diazoniumchlorids und Trichloracetates. Dagegen haben die mit schwach sauren Phenolen gewonnenen Produkte nicht die Eigenschaften von Diazoniumsalzen. Sie weisen trotz geringer Leitfähigkeit keine Hydrolyse auf, so daß ihre Konstitution als Diazoäther (bzw. O-Azokörper) sehr wahrscheinlich wird.

Einen anderen Standpunkt bezüglich des Verlaufes der Kuppe-

¹⁾ Ber. **3**, 233 (1870).

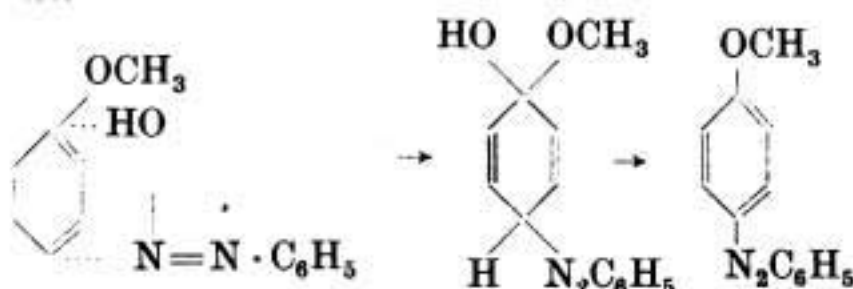
²⁾ Vgl. Hantzsch, Die Diazoverbindungen, (Sammlung Ahrens) S. 67, Stuttgart 1902; Michael, Amer. chem. Journ. **36**, 559 (1906).

³⁾ Dimroth u. Hartmann, Ber. **41**, 4016 (1908).

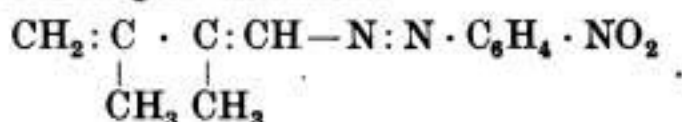
⁴⁾ Ber. **41**, 4304 (1908); Ber. **47**, 1283, Anm. 2 (1914).

⁵⁾ Dimroth, Leichtlin u. Friedemann, Ber. **50**, 1534 (1917).

lungsreaktion vertritt Kurt H. Meyer¹⁾, welcher zeigte, daß auch Phenoläther der Kuppelung fähig sind und daraus schloß, daß die Kuppelung auf einer Anlagerung der Diazoverbindung an die in den Phenolen vorhandene „aktivierte“ konjugierte Doppelbindung beruht.



Es gelang ihm, nachzuweisen, daß auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit Diazoverbindungen zu Azokörpern gekuppelt werden können. So wurde aus β , γ -Dimethyl- α - γ -butadien ein wohldefinierter Azokörper erhalten:



Auwers und Michaelis²⁾ und Karrer³⁾ vertraten dagegen die Auffassung, daß auch bei Phenoläthern zunächst eine Anlagerung der Diazoverbindung an den Sauerstoff stattfindet und sich Zwischenprodukte mit vierwertigem Sauerstoff (und analog bei Aminen mit fünfwertigem Stickstoff) bilden, die sich dann in Azokörper umlagern. Eine gute Stütze hierfür bot die Beobachtung, daß bei Kuppelung der Phenoläther häufig Alkylgruppen abgespalten werden und ähnlich bei der Kuppelung von N-Diisobutylanilin⁴⁾ stets eine Amylgruppe.

Die Ergebnisse der Versuche lassen sich dahin zusammenfassen, wie es auch schon K. H. Meyer getan hat⁵⁾, daß für die Kuppelungsreaktion sicher beide Wege möglich sind: 1. Kuppelung durch Vermittlung von Sauerstoff und Stickstoff unter Bildung von Zwischenkörpern, 2. Kuppelung lediglich durch Addition an die Doppelbindung.

Ob echte Diazokörper (z. B. die Cyanide) direkt durch Substitution in Azofarbstoffe übergehen gemäß der Gleichung:

¹⁾ Kurt H. Meyer u. Lenhardt, Ann. **398**, 74 (1913); K. H. Meyer, Irtschick u. Schlösser, Ber. **47**, 1741 (1914); K. H. Meyer, Ber. **52**, 1468 (1919)

²⁾ Ber. **47**, 1275 (1914).

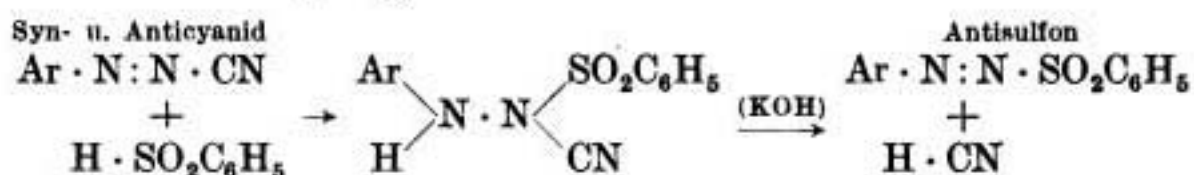
³⁾ Ber. **48**, 1398 (1915).

⁴⁾ Karrer, l. c.

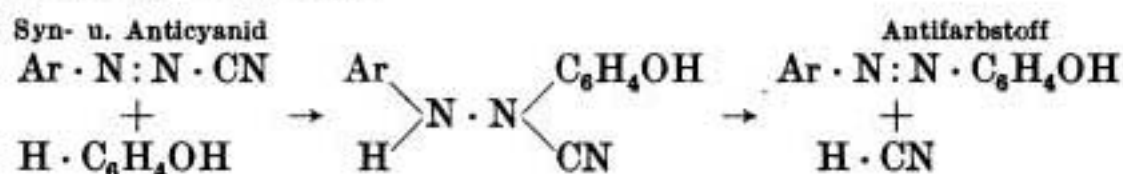
⁵⁾ Ber. **52**, 1471 (1919).



ist möglich, aber nicht notwendig. Denn auch hier könnte eine primäre Addition erfolgen, und der Kuppelungsvorgang analog der Reaktion zwischen manchen Diazocyaniden und Benzolsulfinsäuren verlaufen. Im letzteren Fall hat man nachgewiesenermaßen bisweilen¹⁾ folgende Phasen:

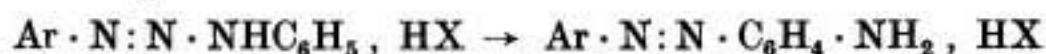


Somit könnte auch die Farbstoffbildung aus Diazokörpern ganz analog verlaufen:



Die raschere Kuppelung der Synkörper kann bei Annahme direkter Substitution auf ihren größeren Energieinhalt und ihre dadurch bedingte größere allgemeine Reaktionsfähigkeit, bei Annahme von Addition zugleich auch darauf zurückgeführt werden, daß bei den plansymmetrischen Cis- und Synkörpern die Doppelbindung leichter gelöst wird, als bei den axialsymmetrischen sperrigeren Trans- und Antikörpern. —

Zu den bekannten Umwandlungen von Diazoaminokörpern in Aminoazokörper:



ist hier nur zu bemerken, daß die Geschwindigkeitskonstanten dieser katalytischen Vorgänge nach H. Goldschmidt²⁾ dem Dissoziationsgrade der betreffenden Säuren in dem betreffenden Lösungsmittel proportional sind.

VI. Spaltungen der Diazokörper.

Die fast gleichzeitig mit den Diazokörpern entdeckte „typische Diazospaltung“, die von hoher Bedeutung für die Synthese organischer Verbindungen ist, ist nur in einigen Fällen ein direkter intramolekularer Zerfall im Sinne der Gleichung:

¹⁾ Hantzsch, Ber. **31**, 639 (1898); vgl. Auwers u. Michaelis, Ber. **47**, 1287 (1914).

²⁾ l. c.

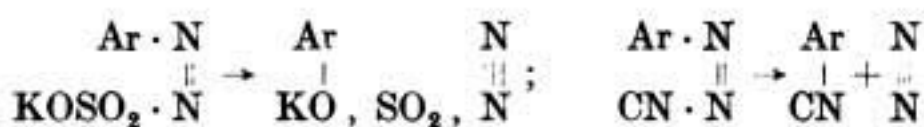


meist vollzieht sie sich unter Mitwirkung eines zweiten Stoffes:



Die direkte Diazospaltung nach Gleichung (1) kommt den Syndiazokörpern, die indirekte Diazospaltung nach Gleichung (2) den Diazoniumsalzen zu¹⁾.

Die direkte Spaltung der Syndiazokörper ist als Methode zu deren Konfigurationsbestimmung bereits früher behandelt. Nach ihr zerfallen z. B. die Syndiazosulfonate und die Syndiazocyanide folgendermaßen:



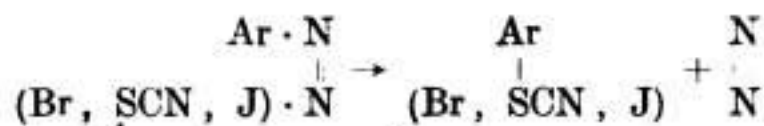
Die trockenen Sulfonate zerfallen häufig sehr rasch und manchmal explosionsartig, die Cyanide stets so langsam, daß man ihren Zerfall meist nur an dem von ihnen ausgehenden Geruch nach Benzonitrilen erkennt. Ihre Zerfallsgeschwindigkeit läßt sich aber, wie auch sonst häufig in der Diazoreihe, katalytisch beschleunigen, und zwar im vorliegenden Falle am besten durch sog. Gattermannsches Kupferpulver.

Auch Diazohaloide spalten sich direkt nach der Gleichung²⁾



und zwar bisweilen mit einer bis zur Explosion sich steigernden Geschwindigkeit.

Da die Diazohaloide sich um so leichter zersetzen, je intensiver farbig sie sind, und da die farbigen Diazohaloide ihre Körperfarbe dem (mit farblosem Diazoniumhaloid zu einer festen Lösung verbundenen) Syndiazohaloid verdanken (s. S. 52), so ist der intramolekulare Zerfall der Diazohaloide auf das Syndiazohaloid als auf ein Halogenstickstoffderivat zurückzuführen:



Wenn gegenüber den äußerst explosiven, stark farbigen Jodiden und den weniger explosiven und weniger farbigen Bromiden die farblosen Diazochloride kaum explosiv sind, so enthalten (oder

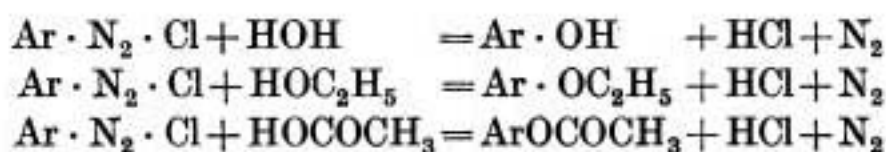
¹⁾ Hantzsch, Ber. **33**, 2517 (1900).

²⁾ Vergl. Gattermann, Ann. **393**, 113 (1912).

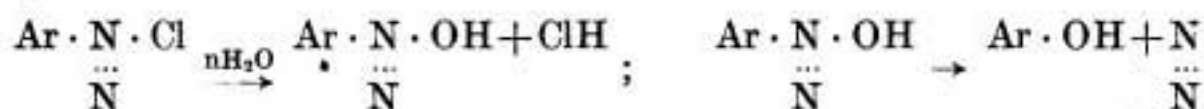
bilden) sie eben nur minimale Mengen von Syndiazochlorid. Auch von dem (stets relativ langsamen) Zerfall solcher Chloride in Stickstoff und Chlorbenzole wird primär nur das Synchronchlorid und erst sekundär, wegen der durch dessen Zersetzung veranlaßten Störung des Gleichgewichtes und Neubildung des Synchronchlorids, schließlich das gesamte Diazochlorid betroffen werden.

Daß die „Syndiazohaloide“ viel leichter zerfallen als die Syndiazocyanide, entspricht ganz der Unbeständigkeit der Bindung zwischen Stickstoff und Halogen, z. B. im Chlor- und Jodstickstoff gegenüber der Beständigkeit der Bindung zwischen Stickstoff und Cyan z. B. im Cyanamid $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CN}$.

Daß die Spaltung der Diazoniumsalze eine indirekte ist, also auf deren Reaktion mit einem zweiten Stoffe beruht, zeigen beispielsweise folgende bekannte Reaktionen:



Diese Reaktionen können nicht auf intermediärer Bildung einer anderen Diazoniumverbindung, also z. B. nicht auf der von Diazoniumhydrat oder Diazoniumalkoholat beruhen, das sich nach Art des Ammoniumhydrats zersetzen könnte. Denn solche Vorgänge wären danach in der ersten Phase Hydrolysen bzw. Alkoholyse:



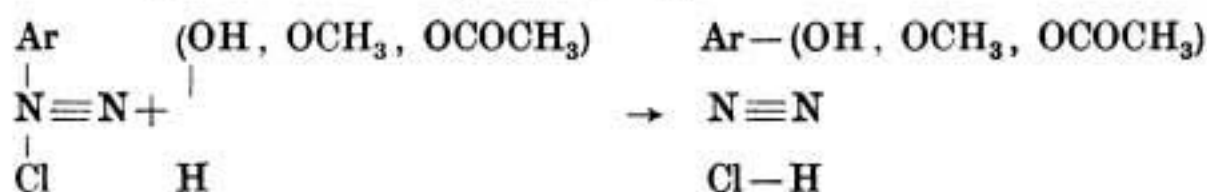
Dann müßte natürlich die Phenolspaltung um so leichter verlaufen, je schwächer das betreffende Diazoniumhydrat ist. Tatsächlich ist sie aber von deren Affinitätskonstanten unabhängig: die Salze des sehr starken Trimethyldiazoniumhydrats werden z. B. sehr leicht, die des sehr schwachen Dibromdiazoniumhydrats fast gar nicht durch Wasser gespalten. Vor allem aber sollte in dem Umfange, als das basische Diazoniumhydrat durch Selbstzersetzung aus dem System verschwindet und freie Salzsäure zurückläßt, durch diese freie Säure die Hydrolyse und mit ihr die Zersetzungsgeschwindigkeit zurückgedrängt werden. Tatsächlich ist auch dies nicht der Fall. Denn die Diazospaltungen sind Prozesse erster Ordnung, ihre Geschwindigkeitskonstante ergibt sich aus einer Gleichung für monomolekulare Reaktionen:

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

Die Zerfallsgeschwindigkeit ist also in verdünnter wässriger Lösung (trotz zunehmender Menge freier Säure) nur der Konzentration der unveränderten, dissoziierten, aber nicht hydrolysierten Diazoniumsalze, d. i. der Diazoniumionen proportional.

Die Zerfallsgeschwindigkeit von Diazoniumlösungen ist wiederholt bestimmt worden¹⁾. Für die Technik hat diese Frage großen Wert, da man natürlich möglichst haltbare Diazoniumlösungen zu erzielen sucht. Es ergab sich, daß die Zerfallsgeschwindigkeit in verdünnten wässrigen Lösungen unabhängig von der Wasserstoffionenkonzentration, vom Druck, von der Natur des Anions und von der Konzentration etwa zugesetzten Neutralsalzes ist. In konzentrierteren Lösungen steigt die Zersetzungsgeschwindigkeit etwas. Zugabe von freier Säure oder von Neutralsalzen wirken aber dieser Zersetzung entgegen und üben so eine schützende Wirkung aus. Freie salpetrige Säure zerstört die Diazoniumlösungen langsam, aber nicht katalytisch, sondern durch aktive Beteiligung an der Zersetzung. Eigentümlich ist, daß Diazoniumchloride erst nach längerem Verweilen im Exsiccator oder nach Überleiten von trockener Luft die maximalen Werte der Zersetzungsgeschwindigkeit in wässriger Lösung zeigen. Frische Präparate zersetzen sich langsamer²⁾. Eine Erklärung dafür steht noch aus. In wässrig-alkoholischer Lösung verändern schon geringe Mengen von freier Säure Art und Geschwindigkeit der Zersetzung³⁾.

Die Spaltung von Diazoniumsalzen durch Hydroxylverbindungen (Wasser, Alkohol, Eisessig) führt also in normaler Weise, als Hauptreaktion, zu Phenolderivaten und ist danach (unter Auslassung der Zwischenphasen) folgendermaßen zu formulieren:

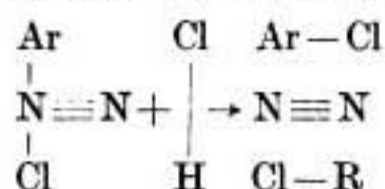


¹⁾ Hantzsch u. Osswald, Ber. **33**, 2517 (1900); Cain u. Nicoll, Journ. Chem. Soc. **81**, 1412 (1902); **83**, 470 (1903); Schwalbe, Ber. **38**, 2196, 3071 (1905); Cain, Ber. **38**, 2511 (1905); Euler, Ann. **325**, 295 (1902); Hantzsch u. Thompson, Ber. **41**, 3519 (1908).

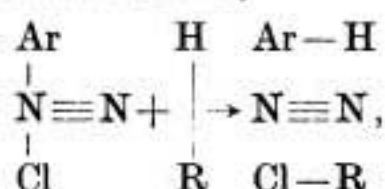
²⁾ Hantzsch u. Thompson, l. c.

³⁾ Euler, l. c.

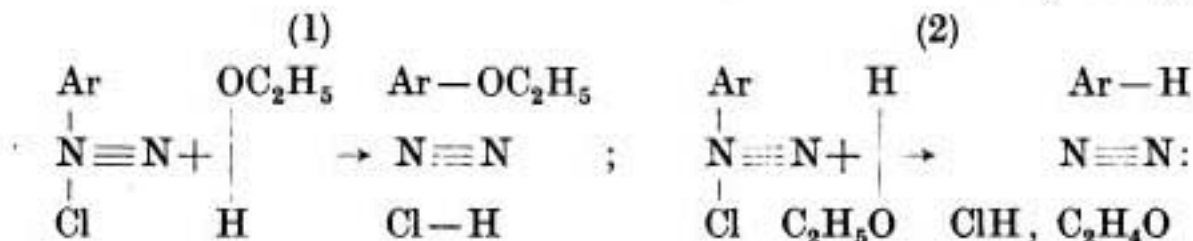
Fast stets finden jedoch noch Nebenreaktionen statt, teils durch Wirkung der frei werdenden Säure auf das noch unveränderte Diazoniumsalz, die mit zunehmender Menge der Salzsäure bzw. zunehmender Konzentration immer mehr zu Chlorbenzolen führt¹⁾:



teils durch Anlagerung des mit dem Diazoniumsalz reagierenden Stoffs HR im umgekehrten Sinne,



wobei aber die Zersetzung begreiflicherweise nur dann eintritt, wenn die Gruppe R leicht oxydierbar ist. Dies gilt vor allem für die Zersetzung durch Alkohole. Die normale Hauptreaktion führt (durch Vermittlung der Syndiazoäther) zu Phenoläthern (1), die Nebenreaktion zu Kohlenwasserstoffen und Aldehyden (2):



In der Tat ist die Bildung von Phenoläthern die normale Reaktion; denn sie findet schon überwiegend bei einwertigen Alkoholen²⁾, bei mehrwertigen Alkoholen, z. B. Glycerin³⁾, aber ausschließlich statt.

Die Bildung von Benzolkohlenwasserstoffen tritt nur bei negativ substituierten Diazoniumsalzen in den Vordergrund, nimmt aber mit zunehmender Zahl der negativen Gruppen schließlich so sehr überhand, daß z. B. Tribromdiazoniumsalze selbst durch sehr verdünnten Alkohol (fast) ausschließlich Tribrombenzol liefern.

Die meisten anderen Diazospaltungen, z. B. die Übergänge von Diazoniumsalzen in Thiophenole⁴⁾ (namentlich unter Vermittlung von Xanthogensäurerestern⁵⁾) dürften ähnlich zu erklären sein.

¹⁾ Vergl. Gasiorowski u. Woyes, Ber. **18**, 1936 (1885).

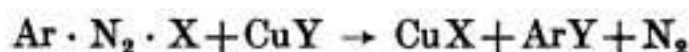
²⁾ Ber. **34**, 3337 (1901); **35**, 998 (1902).

³⁾ Hantzsch u. Vock, Ber. **36**, 2061 (1903).

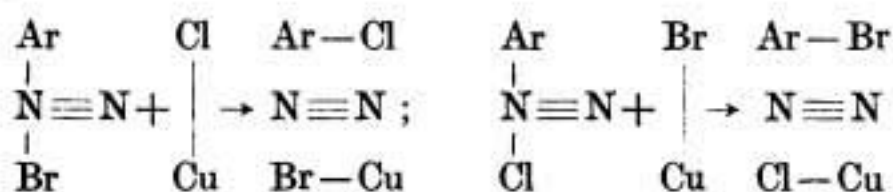
⁴⁾ P. Klason, Ber. **20**, 349 (1887).

⁵⁾ Leuckart, J. pr. Chem. **41**, 184 (1890).

Die „Sandmeyerschen Reaktionen“¹⁾ — welche die Diazospaltung durch Anwesenheit von Cuproverbindungen beschleunigen oder direkt veranlassen und deren wichtigste die direkte Überführung von Diazoniumsalzen durch eine Kupfervitriol-Cyankaliummischung in Benzonitrile ist (Ersatz der Diazogruppe durch Cyan)²⁾ — beruhen wenigstens zum Teil sicher auf der vorherigen Bildung farbiger Cupro-Diazo-Doppelverbindungen, die analog den festen farbigen Diazohaloiden wohl infolge ihres Gehaltes an Syndiazohaloiden besonders leicht zerfallen. Da hierbei vorwiegend nicht das am Diazonium haftende Halogen, sondern das vorher am Kupfer gebundene Halogen sich mit dem Benzolrest vereinigt³⁾:



so lassen sich auch diese Spaltungen, ähnlich wie oben, also z. B. für ArN_2Br und CuCl sowie für ArN_2Cl und CuBr folgendermaßen darstellen:



Der Verlauf der Sandmeyerschen Reaktionen ist jedoch nicht so einfach. Heller⁴⁾ gelang es zwar, die Reaktion in einigen Fällen so auszuarbeiten, daß sie annähernd quantitativ verläuft. Die genauen kinetischen Messungen von Waentig und Thomas⁵⁾ zeigten aber, daß die Reaktion nicht monomolekular (unter der Annahme, daß die eigentlich meßbare Reaktion der Zerfall der Cupro-Diazo-Doppelverbindung ist) verläuft, daß vielmehr die Säurekonzentration einen erheblichen Einfluß auf die Umsetzungsgeschwindigkeit hat — ganz im Gegensatz zu der oben geschilderten einfachen Phenolspaltung der Diazoniumverbindungen.

¹⁾ Sandmeyer, Ber. **17**, 1633, 2650 (1884); Ber. **18**, 1492, 1496 (1885), **23**, 1880 (1890); Zenisek, Z. f. Elektroch. **5**, 485 (1899); Vesely, Ber. **38**, 136 (1905); Angeli, Gazz. chim. **21**, 2, 285 (1891); Tobias, Ber. **23**, 1628 (1890); Erdmann, Ann. **272**, 141 (1893); Heller, Z. f. angew. Ch. **23**, 389 (1910); Ber. **44**, 250 (1911); Waentig u. Thomas, Ber. **46**, 3923 (1913).

²⁾ Sandmeyer, Ber. **20**, 1495 (1887); **23**, 1630 (1890).

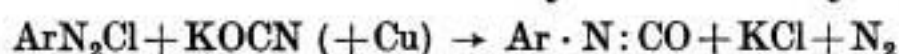
³⁾ Hantzsch u. Blagden, Ber. **33**, 2545 (1900).

⁴⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. **23**, 389 (1910); daselbst Literaturübersicht; Heller u. Tischner, Ber. **44**, 250 (1911).

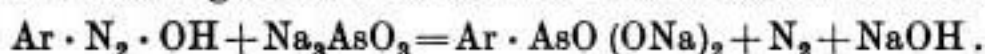
⁵⁾ Ber. **46**, 3923 (1913).

Auch bei der von Sandmeyer entdeckten Umwandlung von Diazoniumsalzen in Nitrobenzole¹⁾ dürften Doppelverbindungen eine Rolle spielen, zumal z. B. das Doppelsalz Diazoniumnitrat-Quecksilbernitrit ($\text{ArN}_2 \cdot \text{NO}_3)_2 \cdot \text{Hg}(\text{NO}_2)_2$ hierbei fast glatt Nitrobenzol liefert¹⁾).

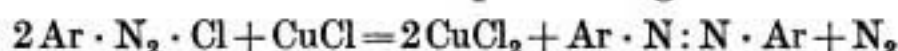
Die „Gattermannschen Reaktionen“²⁾ — ein Spezialfall der Sandmeyerschen — beruhen auf Ersatz der Cuproverbindungen durch Kupferpulver; sie wirken anscheinend meist rein katalytisch, wobei jedoch eine aktive Beteiligung des Katalysators sehr wohl möglich ist; so beim Übergang von Diazohaloiden in Halogenbenzole und von Syndiazocyaniden in Cyanbenzole; vielleicht auch beim Übergang von Diazosalzen durch Kaliumcyanat in Phenylisocyanat³⁾:



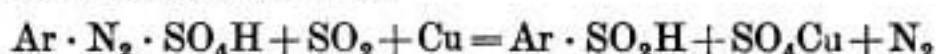
Auch die arsenige Säure läßt sich so in den Benzolkern einführen⁴⁾



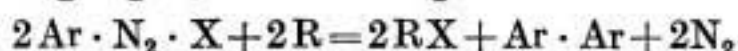
Bisweilen tritt auch eine reduzierende Wirkung des Kupfers bzw. der Cuproverbindungen hinzu; so z. B. bei der Nebenreaktion welche aus Diazohaloiden Azokörper erzeugt:



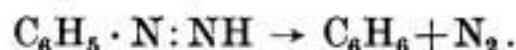
und bei der Umwandlung von Diazoniumsalzen in Benzolsulfinsäuren nach Gattermann:



Noch weniger ihrem Verlaufe nach bekannt sind die Umwandlungen (Reduktionen) von Diazokörpern in Diphenylkörper unter verschiedenen Bedingungen, die man empirisch meist unter das Schema



bringen kann. Die Reduktion normaler Diazolösungen zu Kohlenwasserstoffen durch Zinnchlorür in alkalischer Lösung könnte vielleicht auf einer Reduktion zu Phenyl-di-imin⁵⁾ beruhen, welches spontan Stickstoff abspaltet (s. S. 92 und 114):



¹⁾ Ber. **20**, 1495 (1887); **23**, 1630 (1890).

²⁾ Gattermann, Ber. **23**, 738, 1218, 1223 (1890); **25**, 1086 (1892); **32**, 1136 (1899); Landsberg, Ber. **23**, 1454 (1890); Ullmann, Ber. **29**, 1878 (1896); Ann. **332**, 38 (1904); Vorländer u. F. Meyer, Ann. **320**, 122 (1902); Ullmann u. Frentzel, Ber. **38**, 725 (1905).

³⁾ Gattermann, Ber. **25**, 1086 (1892).

⁴⁾ Bart, D.R.P. 250264 u. 254092 (1912); Jahres-Bericht d. chem. Techn. **58**, 137, 138 (1912); Chem. Centr. 1912 II 882, 1913 I 196; Vgl. Kalb, Ann. **423**, 53 (1921).

⁵⁾ St. Goldschmidt, Ber. **46**, 1529 (1913).

B. Nicht der Benzolreihe zugehörige Diazokörper.

Die Diazotierbarkeit galt lange Zeit für eine Spezialreaktion der aromatischen Basen. Nur die den Aminobenzolen noch am nächsten stehenden heterocyclischen Aminoderivate des Thiazols¹⁾, Triazols²⁾, Tetrazols³⁾, Pyridins⁴⁾, Antipyrins⁵⁾, Uracils⁶⁾, Cofeins⁷⁾ usw. bilden wenigstens in stark saurer Lösung partiell Diazoniumsalze. Solche Diazolösungen kuppeln mit Phenolen (also z. B. zu Thiazol-azo-naphthol) und spalten sich auch in typischer Weise, wobei sie jedoch in der (zu ihrer Existenz notwendigen) stark salzsauren Lösung nicht in Hydroxylderivate, sondern meist in Chlorderivate (Chlorthiazole usw.) übergehen.

Echte aliphatische Amine lassen sich dagegen nicht diazotieren; wenigstens konnte bisher aus keinem Alkylammoniumsalz ein fettes Diazoniumsalz $C_nH_{2n-1} \cdot (N \equiv N)X$ gewonnen werden⁸⁾. Fette Amine bilden relativ beständige Nitrite; die aus diesen eventuell gebildeten Diazokörper (bzw. Diazoniumsalze) zerfallen spontan, meist analog der Phenolspaltung, in Alkohole.⁹⁾ Nach

¹⁾ Hantzsch u. Traumann, Ber. **21**, 939 (1888); Traumann, Ann. **249**, 39 (1888); Popp, Ann. **250**, 273 (1889); Wohmann, Ann. **259**, 277 (1890); Schatzmann, Ann. **261** (1891); Näf, Ann. **265**, 108 (1891); Morgan u. Morrow, J. Chem. Soc. **107**, 1291 (1915).

²⁾ Thiele u. Schleusser, Ann. **295**, 129 (1897); Dimroth, Ann. **364**, 187 (1908). — Thiele u. Manschot, Ann. **303**, 40, 50 (1898).

³⁾ Thiele, Ann. **270**, 13, 60 (1892); Thiele u. Marais, Ann. **273**, 144 (1893); Thiele u. Ingle, Ann. **287**, 243 (1895); K. A. Hofmann, Hock u. Roth, Ber. **43**, 1091 (1910).

⁴⁾ Marckwald, Ber. **27**, 1317, 1322, 1327 (1894); Mohr, Ber. **31**, 2495 (1898).

⁵⁾ Knorr u. Stolz, Ann. **293**, 67 (1896); Michaelis, Ann. **350**, 290, 305, 317 (1906); Stolz, Ber. **41**, 3852 (1908); Morgan u. Reilly, J. Chem. Soc. **103**, 808, 1494 (1913); **105**, 435 (1914).

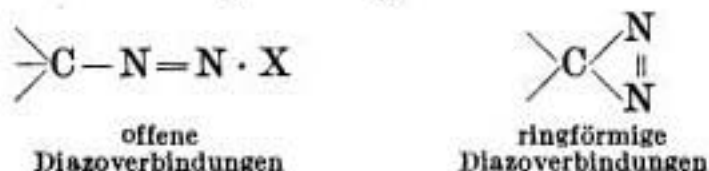
⁶⁾ Behrend, Ann. **245**, 213 (1888); Behrend u. Ernert, Ann. **258**, 347 (1890).

⁷⁾ Gomberg, Americ. chem. J. **23**, 51 (1899); C. C. 1900, I, 407.

⁸⁾ Vgl. Hantzsch u. Lifschitz, Ber. **45**, 3015 (1912). Das Guanidin-diazonium-nitrat von Thiele (Ann. **270**, 10 [1892]) hat sich als das salpetersaure Salz des Carbamid-imid-azids (s.u.) erwiesen (Hantzsch u. Vagt, Ann. **314**, 339 [1901]).

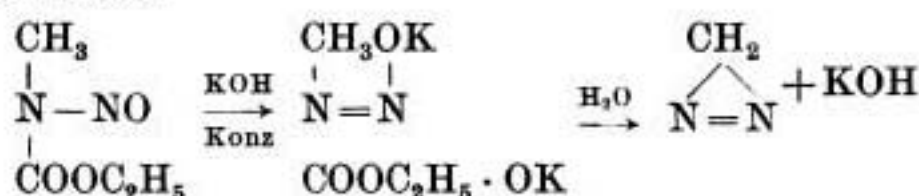
⁹⁾ Bezüglich der hierbei mitunter auftretenden Umlagerungen vgl. Wolff, Ann. **394**, 28 (1912).

H. Euler¹⁾ ist die Reaktion von salpetriger Säure auf Amine zwar auch von zweiter Ordnung, aber von viel geringerer Geschwindigkeit als die der Anilinbasen. Wenn demnach bisher auch keine Diazoniumverbindungen der Fettreihe dargestellt worden sind, so sind doch eine große Reihe von Diazokörpern der Fettreihe bekannt geworden; sie lassen sich in 2 Gruppen teilen, in offene und ringförmige Diazoverbindungen:

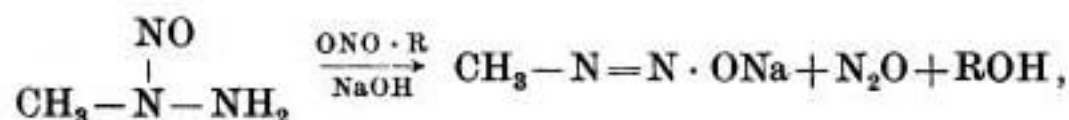


I. Offene Diazoverbindungen der Fettreihe.

Offene Diazokörper der Fettreihe $\text{Alph} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{R}$ existieren zwar in verschiedenen Typen, sind aber wenig zahlreich und meistens sehr zersetzlich. Die einfachsten Repräsentanten, das Kalium-methyldiazotat (Azotat) $\text{CH}_3 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OK} (+ \text{H}_2\text{O})$ und Benzoyldiazotat $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OK} (+ \text{H}_2\text{O})$ wurden zuerst von Hantzsch und Lehmann²⁾ gewonnen. Dieselben entstehen aus Nitroso-methylurethan und konzentrierten Alkalien als farblose Salze, die durch Wasser explosionsartig in Alkalien und Diazomethan zerfallen. Wegen dieser Reaktion und ihrer Unbeständigkeit sind sie vielleicht als Syndiazotate aufzufassen, wonach ihre Bildung und Zersetzung folgendermaßen verlaufen würde:



Später hat Thiele³⁾ Natriumdiazotate erhalten durch Einwirkung von Nitrosohydrazinen auf Alkylnitrit und Natriummethylat:



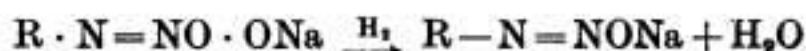
ferner⁴⁾ auch durch Reduktion von Alkylnitramiden in alkalischer Lösung:

¹⁾ Ann. **325**, 292 (1902); **330**, 280 (1904).

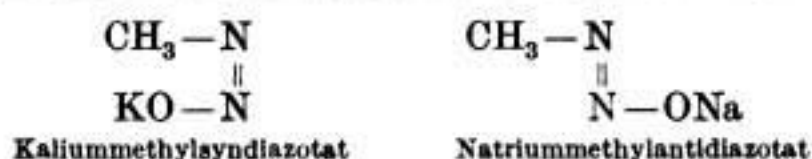
²⁾ Ber. **35**, 901 (1902).

³⁾ Ber. **41**, 2810 (1908); Ann. **376**, 252 (1910).

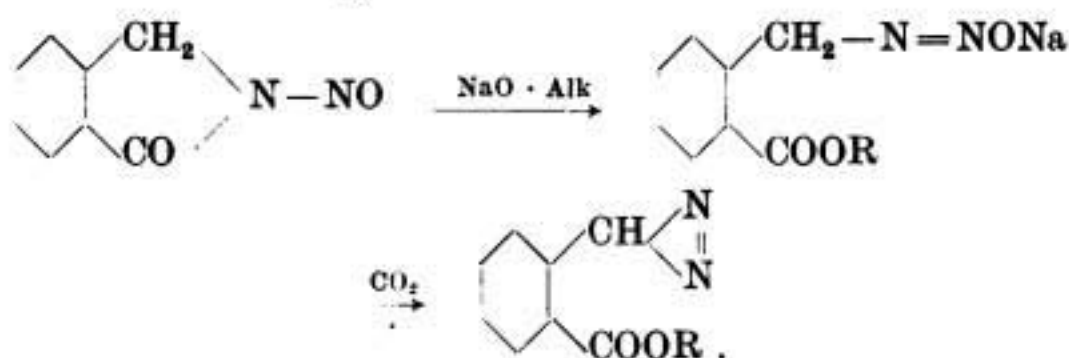
⁴⁾ Thiele u. Meyer, Ber. **29**, 961 (1896).



Diese Natriumsalze erwiesen sich sehr viel beständiger als die oben angeführten auf anderem Wege erhaltenen Kaliumsalze. Das Natriummethyldiazotat bildet erst in Berührung mit Säuren Diazomethan (durch Oxydation geht es in Methylnitramin über); das Natriumbenzoyldiazotat ist gegen Wasser beständig. Durch Säuren wird Stickstoff abgespalten unter Bildung von Benzylalkohol. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß das unterschiedliche Verhalten dieser Kalium- und Natriumsalze wiederum auf räumliche Isomerie zurückzuführen ist, wonach die Kaliumsalze als Syn-, die Natriumsalze als Antidiazotate erscheinen würden¹⁾:



Ein Derivat des Benzoyldiazotates ist von Oppé²⁾ durch vorsichtige Einwirkung von Natriumalkoholat auf Nitrosophthalimidin erhalten worden. Die entstehende Verbindung, das Diazotat der o-Toluylsäure (bzw. ihres Esters) entwickelt mit Wasser Stickstoff und geht durch Einwirkung von trockener Kohlensäure in α -Diazo-ortho-Toluylsäureester über:

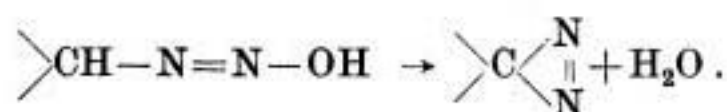


Alle diese Diazotate der Fettreihe sind farblose Verbindungen. Werden die Alkyle durch heterocyclische Reste vertreten, so resultieren beständigere Diazotate, wie zum Beispiel die sehr beständigen Salze des Diazotetrazols³⁾ $CN_4H \cdot N : N \cdot OMe$. Es ist anzunehmen, daß die freien Diazohydroxyde $R - N = N - OH$ allgemein als sehr unbeständige Zwischenstufen bei der Bildung ringförmiger Diazokörper der Fettreihe aus Amin und salpetriger Säure auftreten:

¹⁾ Vgl. H. Wieland, Die Hydrazine, Stuttgart 1913, S. 115.

²⁾ Ber. 46, 1095 (1913).

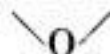
³⁾ Thiele u. Marais, Ann. 273, 147 (1893).



Die Diazoalkylsulfosäuren sind die zuerst aufgefundenen Repräsentanten der fetten Diazoverbindungen und wurden von Emil Fischer¹⁾ in Gestalt von Diazoäthan-sulfosauren Salzen $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{SO}_3\text{Me}$ durch Oxydation hydrazinsulfosaurer Salze gewonnen. Sie dürften wie die Diazosulfonsäure aus Tetronsäure²⁾ wegen ihrer relativen Beständigkeit der Antireihe angehören.

Diazohydrate und primäre Nitrosamine. Aus den oben erwähnten heterocyclischen Diazoniumsalzlösungen werden durch Alkalien gelbe, meist sehr unbeständige Verbindungen $\text{R} \cdot \text{N}_2\text{OH}$ gefällt, die sich genau wie die Phenylnitrosamine als Pseudosäuren verhalten³⁾, also heterocyclische primäre Nitrosamine $\text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}$ sind.

Einen ausgesprochenen Tautomeriefall bietet in der Fettreihe das von Thiele⁴⁾ entdeckte Nitrosourethan dar, dem der Entdecker die Formel $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}$ zuerteilte. Da die Substanz eine ausgesprochene Säure ist und nicht dem Typus der neutralen primären Nitrosamine entspricht, legte Hantzsch⁵⁾ ihr zunächst die Diazohydratformel $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{OH}$ bei, während Brühl⁶⁾ eine Ringformel $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO}-\text{NH}:\text{N}$ befür-



wortete, die den chemischen Eigenschaften der Substanz aber wenig gerecht wird. Schließlich zeigten eingehende optische Untersuchungen von Hantzsch und Lifschitz⁷⁾, daß die Substanz in Lösung sich in einem von der Konzentration abhängigem Isomeriegleichgewicht zwischen den Formen $\text{R}-\text{NH} \cdot \text{NO} \rightleftharpoons \text{R} \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{OH}$ befindet, das mit steigender Verdünnung sich deutlich nach der Seite der Hydroxylform verschiebt. Die Absorption des Nitrosourethans liegt nämlich in der Mitte zwischen der der beiden isomeren Alkylderivate, also zwischen der des Diazoesters-(o-Esters) $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}:\text{NOCH}_3$ und der des Nitroso-methyl-

¹⁾ Ann. **199**, 302 (1879).

²⁾ Wolff, Ann. **312**, 123 (1900).

³⁾ Hantzsch u. Engler, Ber. **32**, 1710 (1899); vergl. Wohmann, Ann. **259**, 282 (1890).

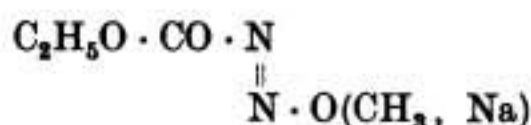
⁴⁾ Ann. **288**, 278, 304 (1895); **302**, 247 (1898).

⁵⁾ Ber. **32**, 1706, 3148 (1899).

⁶⁾ Ber. **32**, 2177 (1899); **35**, 1148 (1902).

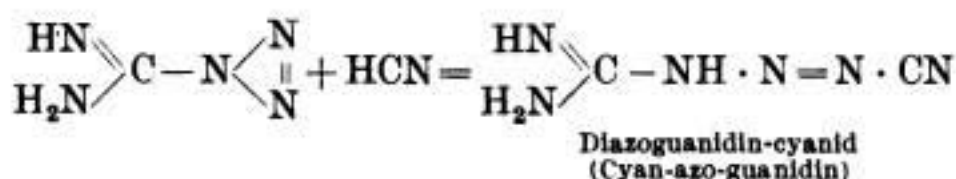
⁷⁾ Ber. **45**, 3033 (1912).

urethans (N-Esters) $C_2H_5O \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot NO$. Die Absorption spricht dafür, daß die Salze und Ester des Nitrosourethans der Anti-Reihe im Sinne der Formel



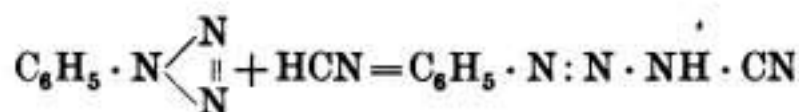
angehören.

Diazoaminoverbindungen der Fettreihe lassen sich allgemein darstellen aus Estern der Stickstoffwasserstoffsäure (Aziden) durch Aufspaltung des Stickstoffdreirings. Die erste Verbindung derart erhielt Thiele¹⁾ durch Anlagerung von Cyankalium auf mit salpetriger Säure behandeltes Amido-guanidin. Die letztere Verbindung hatte Thiele allerdings als „Diazoguanidin“ aufgefaßt; nach den Untersuchungen von Hantzsch und Vagt²⁾ ist sie jedoch ein Azid (Carbamidimidazid), so daß sich die Umsetzung mit Cyankalium folgendermaßen formuliert:



Ganz analog läßt sich ein Diazoharnstoffcyanid $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CN}$ aus Carbamidazid herstellen. Durch Addition an die Cyangruppe liefern diese Cyanide ganz ähnliche Produkte wie die Diazobenzolcyanide, z. B. $\text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, $\text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ u. a.

Analog haben Wolff und Lindenhayn³⁾ durch Addition von Cyankalium an Diazobenzolimid fettaromatische Diazoamidoverbindungen



erhalten, wie schon oben erwähnt wurde (s. S. 65).

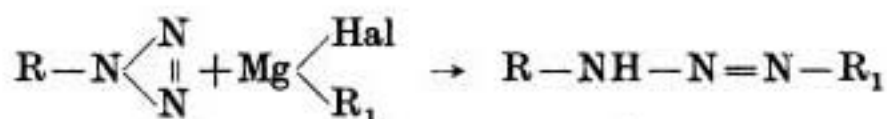
Verwandt hiermit ist Dimroths⁴⁾ allgemeine Methode zur Darstellung von Diazoaminoverbindungen, die auf der Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Aziden

¹⁾ Thiele u. Osborne, Ann. **305**, 64 (1899).

²⁾ Ann. **314**, 340 (1901).

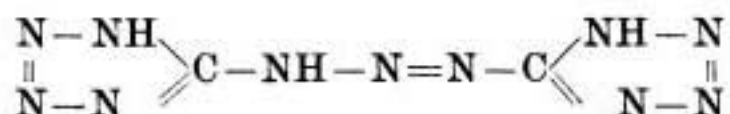
³⁾ Ber. **37**, 2374 (1904).

⁴⁾ Ber. **36**, 1909 (1903); **38**, 670 (1905); **39**, 3905 (1906).



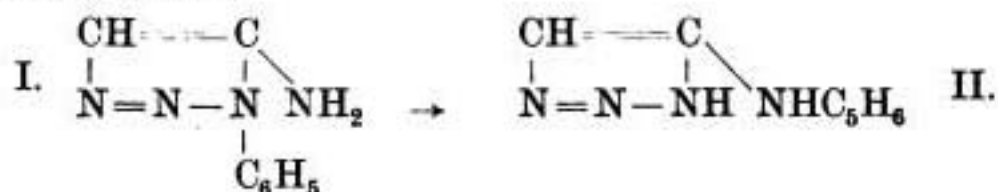
beruht (vgl. S. 65). Dimroth gelang es auf diese Weise, neben fettaromatischen Diazoaminoverbindungen, wie Methylphenyltriazen $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CH}_3$, Äthyl-phenyltriazen $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, Benzyl-phenyltriazen $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ auch rein aliphatische Diazoaminoverbindungen herzustellen, wie Methyl-benzyl-triazen $\text{CH}_3 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ und schließlich die einfachste Diazoaminoverbindung, das Dimethyl-triazen $\text{CH}_3 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ (wasserhelles Öl). Alle diese Verbindungen sind farblos und sehr zersetzlich, die niedrigsten Glieder werden schon durch kohlensäurehaltiges Wasser zerlegt. Sie sind gleich den aromatischen Vertretern zur Bildung von Metallsalzen befähigt, von denen besonders das Cuprosalz sehr charakteristisch ist.

Einen Vertreter der Diazoaminoverbindungen mit rein heterocyclischen Gruppen bildet das Diazoamidotetrazol (Ditetrazyltriazen)



welches K. A. Hofmann¹⁾ durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amino-guanidin in essigsaurer Lösung erhielt.

Als eine Diazoaminoverbindung der Fettreihe bzw. als cyclische Diazoaminoverbindung kann man nach Dimroth²⁾ das 1-Phenyl-5-amino-triazol (I) betrachten. Es lagert sich leicht in das 5-Anilino-triazol (II) um,



eine Umwandlung, die der bei offenen Diazoamidokörpern beobachteten Wanderung von Diazogruppen (s. S. 68) ganz analog ist.

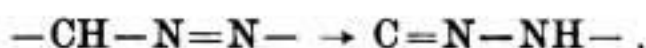
II. Azoverbindungen der Fettreihe.

Azoparaffine sind in größerer Zahl bekanntgeworden. Ihre Beständigkeit hängt ganz außerordentlich vom Charakter der

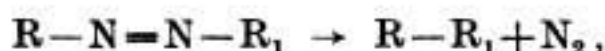
¹⁾ K. A. Hofmann u. Hock, Ber. **43**, 1866 (1910); **44**, 2955 (1911).

²⁾ Ann. **364**, 183 (1908).

Substituenten ab. Sie können sich einerseits in Hydrazone umlagern:



andererseits unter Stickstoffabspaltung zerfallen



wobei gewöhnlich die vorher am Stickstoff gebundenen Radikale sich vereinigen. Sie entstehen durch Oxydation symmetrischer Hydrazine, teilweise auch bei der Oxydation bestimmter Harnstoffderivate. Es seien genannt:

Azomethan¹⁾, $\text{CH}_3 \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{CH}_3$, farbloses Gas, in flüssiger Form etwas gelblich, zerfällt bei hoher Temperatur in Äthan und Stickstoff $\text{CH}_3\text{N} : \text{NCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3 + \text{N}_2$, wird durch Säuren in Formaldehyd und Methylhydrazin gespalten, so daß intermediär eine Umwandlung in Formaldehyd-methylhydrazon angenommen werden muß:



Azo- ω -toluol²⁾, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, farblos, mit analoger Umwandlung in Dibenzyl und Stickstoff oder in das Benzal-benzylhydrazon $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Phenylazomethan³⁾, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CH}_3$,

Phenylazoäthan⁴⁾, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, gelb, wird durch Säuren und Alkalien⁵⁾ zum Acetaldehyd-phenylhydrazon $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ umgelagert.

Phenylazo-phenylmethan⁶⁾, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, gelb, wird sehr schnell zu Benzal-phenylhydrazon $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ umgelagert. — Bemerkenswert sind noch folgende Azosäuren:

Azo-dicarbonsäure⁷⁾, $\text{HOOC} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{COOH}$, nur in ihren gelben Salzen beständig; zerfällt in freier Form in Stickstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure. Organische Derivate der Säure dagegen sind

¹⁾ Thiele, Ber. **42**, 2578 (1909).

²⁾ Thiele, Ann. **376**, 265 (1910).

³⁾ Tafel, Ber. **18**, 1742 (1885).

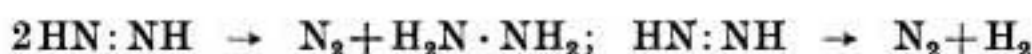
⁴⁾ E. Fischer u. Ehrhard, Ann. **199**, 328 (1879); Ber. **29**, 794 (1896).

⁵⁾ Bamberger, Ber. **36**, 56 (1903).

⁶⁾ Thiele, Ann. **376**, 267 (1910).

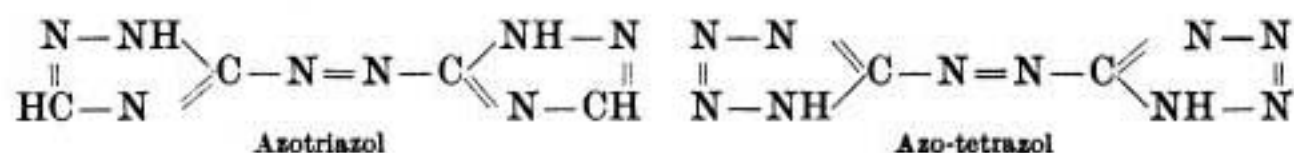
⁷⁾ Thiele, Ann. **271**, 130 (1892).

beständiger, wie Azodicarbonsäureester¹⁾, $C_2H_5OCO \cdot N : N \cdot COOC_2H_5$, Azodicarbon-amid $NH_2 \cdot CO \cdot N : N \cdot CO \cdot NH_2$ ²⁾, Azodicarbon-amidin³⁾, Azoisobuttersäure⁴⁾ $HOOC(CH_3)_2C \cdot N : N \cdot C(CH_3)_2COOH$ (nur in Salzform beständig), Azoisobuttersäurenitril⁴⁾. — Aus den Salzen der Azodicarbonsäure versuchte Thiele vergeblich, durch Kohlendioxydabspaltung zum Di-imid (Azo-Wasserstoff), $NH : NH$, der Muttersubstanz der Azo- und Diazokörper zu gelangen⁵⁾. Es ist anzunehmen, daß das entstehende Di-imid sofort freiwillig in Stickstoff und Hydrazin oder Wasserstoff zerfällt,



denn bei allen solchen Reaktionen, wo Di-imid auftreten sollte, werden dafür diese beiden Spaltstücke erhalten⁶⁾.

Azokörper mit heterocyclischen Resten hat Thiele dargestellt: Azotriazol⁷⁾ und Azotetrazol⁸⁾ (letzteres nur in Form der Metallsalze beständig),



entstehen beide durch Oxydation von Amido-triazol resp. Amido-tetrazol in alkalischer Lösung durch Permanganat. — Schließlich können die aus sekundären Hydrazinen $R_2N \cdot NH_2$ durch Oxydation erhaltenen Tetrazone $R_2N \cdot N : N \cdot NR_2$ ebenfalls als fette Azokörper gelten.

III. Ringförmige Diazokörper $\begin{array}{c} R \\ R_1 \end{array} > C < \begin{array}{c} N \\ || \\ N \end{array}$.

a) Darstellung, Eigenschaften, Reaktionen.

Die ringförmigen Diazokörper sind nur bei aliphatischen oder hydroaromatischen Verbindungen möglich, da die beiden Stick-

¹⁾ Curtius u. Heidenreich, Ber. **27**, 773 (1894); Diels u. Fritzsche, Ber. **44**, 3018 (1911).

²⁾ Thiele, Ann. **270**, 42 (1892).

³⁾ Thiele, Ann. **270**, 40 (1892).

⁴⁾ Thiele u. Heuser, Ann. **290**, 37, 30, (1896).

⁵⁾ Thiele, Ann. **271**, 134 (1892).

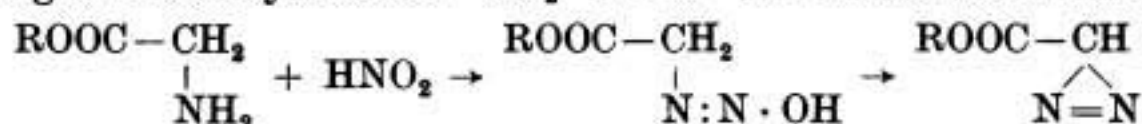
⁶⁾ Vgl. Raschig, Z. f. angew. Chem. **1910**, 972; St. Goldschmidt, Ber. **46**, 1529 (1913).

⁷⁾ Thiele u. Manchot, Ann. **303**, 47 (1898).

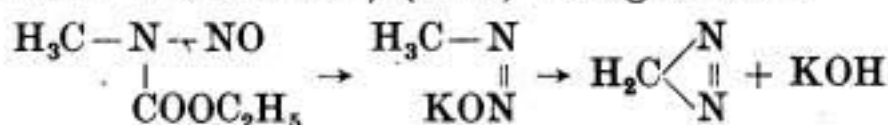
⁸⁾ Thiele, Ann. **303**, 57 (1898).

stoffatome zwei Wertigkeiten des Kohlenstoffatoms beanspruchen, an dem sie sitzen. Der erste Repräsentant dieser Körperklasse ist von Curtius¹⁾ in Form des Diazoessigsäureesters $\text{N}_2\text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ entdeckt, der einfachste Vertreter, das Diazomethan N_2CH_2 von v. Pechmann²⁾ zuerst dargestellt worden.

Darstellung: 1. Die ringförmigen Diazokörper entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf geeignete primäre Amidverbindungen. Von letzteren eignen sich nach den bisherigen Untersuchungen nur solche Verbindungen, bei denen in α -Stellung zur Amidogruppe ein ungesättigter Rest steht (COOR , CO , CN). (Die einfachen primären aliphatischen Amine bilden entweder Nitrite oder zerfallen in Alkohol und Stickstoff, wie schon oben gesagt.) Die Bildung ringförmiger Diazokörper auf diesem Wege ist sehr wahrscheinlich auf die spontane Anhydrierung primär erzeugter Diazohydrate $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OH}$ zurückzuführen:

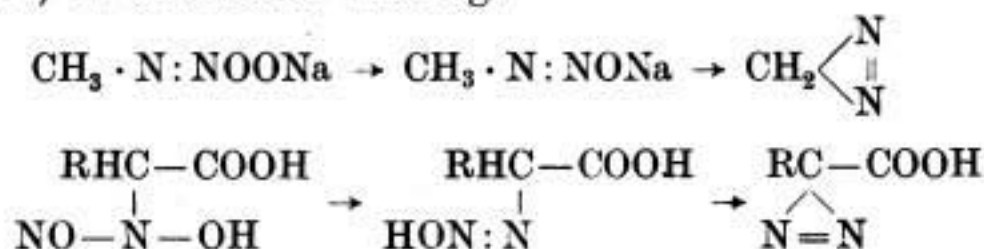


2. Die einfachsten Diazokörper lassen sich nach v. Pechmann durch Einwirkung von Alkalien auf Nitroso-alkylurethane herstellen. Daß auch hier intermediär Diazotate sich bilden, haben Hantzsch und Lehmann³⁾ (s. o.) nachgewiesen.



Ganz analog gestaltet sich die Aufspaltung des Nitroso-phthalimidins nach Oppé⁴⁾, die oben (S. 87) schon erwähnt wurde.

3. Ringförmige Diazokörper werden ebenfalls erhalten durch vorsichtige Reduktion von Alkylnitramiden⁵⁾ und Isonitraminfettsäuren⁶⁾ in alkalischer Lösung:



¹⁾ Ber. **16**, 2230 (1883).

²⁾ Ber. **28**, 855 (1895).

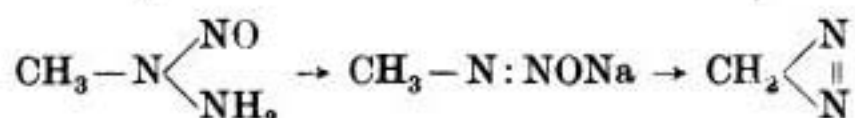
³⁾ Ber. **35**, 900 (1902).

⁴⁾ Ber. **46**, 1095 (1913).

⁵⁾ Thiele u. Meyer, Ber. **29**, 961 (1896).

⁶⁾ Franke, Ber. **29**, 667 (1896).

Ferner durch Einwirkung von Alkylnitrit und Alkali auf Nitrosohydrazine¹⁾:



4. Sehr allgemein entstehen die ringförmigen Diazokörper durch Oxydation von Hydrazonen:



Diese Reaktion ist zuerst von Curtius²⁾ bei dem Hydrizon des Benzils beobachtet, sodann auf einige andere Hydrazone ausgedehnt worden. Die auffallende Beständigkeit des entstandenen

Diazokörpers $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} - \text{C}_6\text{H}_5$ (Diazo - desoxy - benzoin, von Curtius³⁾ „Azibenzil“ genannt), veranlaßte Curtius, den Hydrazonen der o-Diketone und α -Ketonsäureester eine cyclische

Struktur beizulegen $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_5$ („Hydrazibenzil“).
 $\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} = \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} - \text{NH} \end{array}$

Die sehr vergänglichen Oxydationsprodukte der normalen Hydrazone wurden dagegen nicht als Diazokörper, sondern als Tetrazone $\text{R}_2\text{C} = \text{N} - \text{N} = \text{N} - \text{N} = \text{CR}_2$ aufgefaßt. Forster und Zimmerli⁴⁾ wiesen jedoch nach, daß die beiden isomeren Hydrazone des Camphers, von denen höchstens eines eine Hydraziverbindung sein konnte, beide durch Oxydation in Diazocampher verwandelt werden. Sie konnten ferner feststellen, daß beide Hydrazone normale Struktur $\text{>C} = \text{N} \cdot \text{NH}_2$ haben, also stereoisomer sind, und daß demnach auch für das „Hydrazibenzil“ die normale Hydrizonstruktur wahrscheinlich ist. Zu analogen Resultaten kamen Staudinger⁵⁾ und seine Mitarbeiter. Sie zeigten, daß die vermeintlichen dimolekularen Oxydationspro-

¹⁾ Thiele, Ann. **376**, 252 (1910).

²⁾ Curtius u. Thun, J. pr. **44**, 161 (1891); Curtius u. Rauterberger, J. pr. **44**, 192 (1891); Curtius u. Pflug, J. pr. **44**, 535 (1891); Curtius u. Lang, J. pr. **44**, 544 (1891); Curtius u. Kastner, J. pr. **83**, 215 (1911).

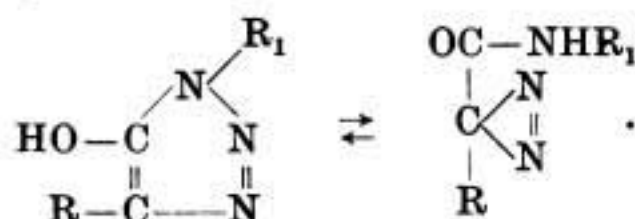
³⁾ Über die von Curtius gebrauchte Nomenklatur s. J. pr. **44**, 96 (1891).

⁴⁾ J. Chem. Soc. **97**, 2156 (1910).

⁵⁾ Staudinger u. Kupfer, Ber. **44**, 2197 (1911); **45**, 501 (1912); Staudinger, Ber. **49**, 1884 (1916).

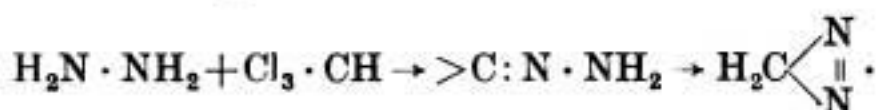
dukte der Hydrazone, die Curtius¹⁾ als Tetrazone ansprach, in Wirklichkeit monomolekulare Diazokörper sind, und daß demnach ganz allgemein durch Oxydation normaler Hydrazone Diazokörper erhalten werden können. In einem Falle²⁾ ließ sich als Oxydationsmittel die atmosphärische Luft bei Gegenwart von Alkali (Autooxydation) verwenden.

5. Weiterhin entstehen, wie Dimroth³⁾ gefunden hat, ringförmige Diazokörper aus Oxytriazolen durch Umlagerung:

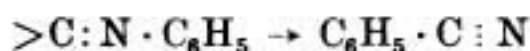


Die Reaktion ist umkehrbar und führt unter geeigneten Bedingungen zu Gleichgewichten.

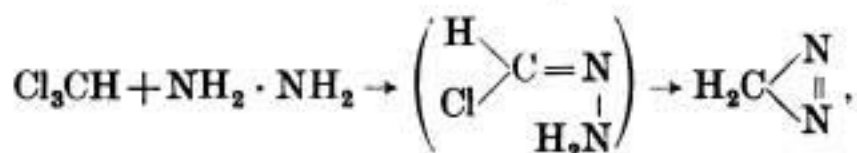
6. Eine sehr einfache Synthese für das Diazomethan haben Staudinger und Kupfer⁴⁾ entdeckt. Sie erhielten die Verbindung durch Einwirkung von Chloroform und Alkali auf Hydrazin:



Die bei dieser Reaktion auftretende Umlagerung erinnert an die bekannte Umwandlung der Isonitrile in Nitrile bei höherer Temperatur:



Wieland⁵⁾ formuliert die Reaktion etwas anders:



wodurch eine gewisse formale Ähnlichkeit mit der Diazomethansynthese von Bamberger und Renauld⁶⁾ aus Methyldichloramin und Hydroxylamin entsteht:

¹⁾ Curtius u. Pflug, J. pr. **44**, 537 (1891); Curtius u. Lublin, Ber. **33**, 2460 (1900).

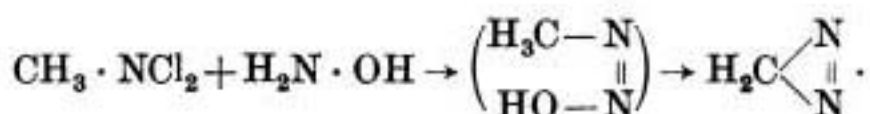
²⁾ Staudinger u. Gaule, Ber. **49**, 1951 (1916).

³⁾ Ann. **373**, 336 (1910).

⁴⁾ Ber. **45**, 501 (1912).

⁵⁾ Wieland, Die Hydrazine, S. 101, Stuttgart 1913.

⁶⁾ Ber. **28**, 1682 (1895).



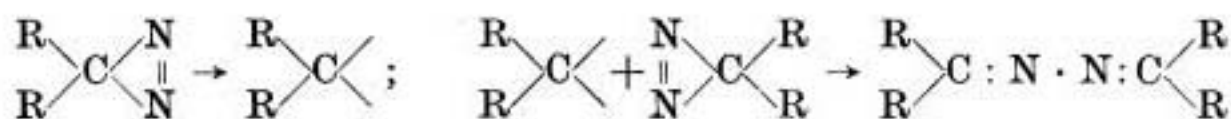
Eigenschaften: Die ringförmigen Diazoverbindungen sind farbige Verbindungen, wie folgende kleine Übersicht zeigt:

$\text{H}_2\text{C}:\text{N}_2$ gelb	$(\text{CH}_3\text{CO})\text{HC}:\text{N}_2$ hellgelb	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC})\text{CH}:\text{N}_2$ gelb
$\text{CH}_3\text{HC}:\text{N}_2$ tiefgelb	$\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_3)\text{C}:\text{N}_2$ orange	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}:\text{N}_2$ hellgelb
$(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{N}_2$ hellrot	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{C}:\text{N}_2$ gelb	$\text{CH}_3\text{OC} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}:\text{N}_2$ hellgelb
$\text{C}_6\text{H}_5\text{HC}:\text{N}_2$ rot	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})\text{HC}:\text{N}_2$ gelb	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}_2:\text{N}_2$ blaßgelb
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{C}:\text{N}_2$ dunkelrot	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}:\text{N}_2$ orange	$\text{CH}_3\text{OC} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}_2:\text{N}_2$ blaßgelb
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{N}_2$ blaurot	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{C}:\text{N}_2$ hellgelb	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC})_2\text{C}:\text{N}_2$ blaßgelb
$(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}:\text{N}_2$ orangerot	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}(\text{CH}_3\text{CO})\text{C}:\text{N}_2$ blaßgelb	

Durch Einführung von Kohlenwasserstoffresten wird demnach die Farbe des Diazomethans stark vertieft. Die Einführung von Acylgruppen, noch mehr von Carboxyäthylgruppen, bewirkt dagegen wieder eine Farbaufhellung. Die niederen Glieder sind flüchtige, durchdringend riechende, explosive Verbindungen ziemlich unbeständiger Natur. Die Einführung von Carboxyl- und Carboxyäthylgruppen erhöht aber die Beständigkeit ungemein. Gegen Alkali sind die Verbindungen meist sehr stabil.

Reaktionen¹⁾: 1. Beim Erhitzen, teilweise schon bei längerem Stehen erleiden die ringförmigen Diazokörper Umwandlungen, welche in dreifacher Art vor sich gehen können:

a) Bildung von Ketazinen. Dieser Vorgang läßt sich nach Angeli²⁾ und Staudinger und Kupfer³⁾ so deuten, daß ein Mol der Diazoverbindung unter Stickstoffabspaltung in ein unbeständiges Methylenderivat mit zweiwertigem Kohlenstoff übergeht, welches sich dann an ein Mol unzersetzten Diazokörper addiert:



Die Reaktion ist offenbar dann möglich, wenn die Geschwindigkeit der Addition größer ist als die der Zersetzung des Diazokörpers.

Auch das von v. Pechmann⁴⁾ entdeckte Diazomethan-sulfo-

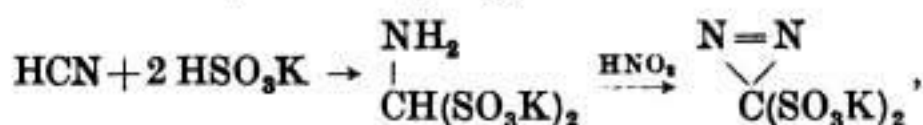
¹⁾ Vgl. Wieland, Die Hydrazine, S. 90, 104ff., Stuttgart 1913; Staudinger, Ber. **49**, 1885ff. (1916).

²⁾ Gazz. **24**, II, 48 (1894).

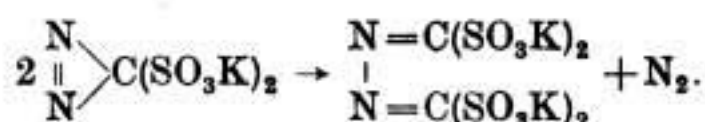
³⁾ Ber. **44**, 2197 (1911).

⁴⁾ Ber. **28**, 2374 (1895); **29**, 2161 (1896).

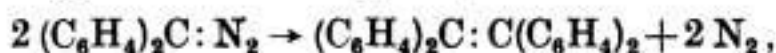
saure Kalium, welches aus Cyankalium und Bisulfit und nachfolgender Behandlung mit salpetriger Säure entsteht:



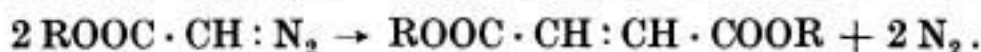
ist zu einer solchen Azinbildung befähigt:



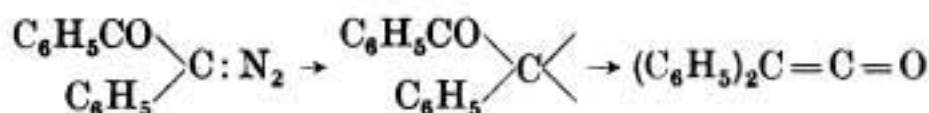
b) Bildung von stickstofffreien Äthylenderivaten, eine Reaktion, die sich durch Addition der frei gewordenen Methylene deuten läßt, z. B. die Bildung des roten Dibiphenyläthens aus Diazofluoren¹⁾



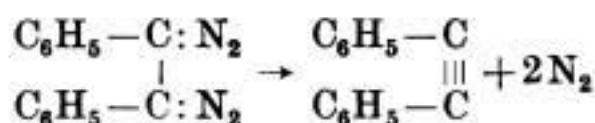
und ebenso die Bildung von Fumarsäureester und Diazoessigester²⁾:



c) Intramolekulare Veränderung. So geht das Phenyl-benzoyldiazomethan (Diazodesoxybenzoin), wie Schroeter³⁾ gezeigt hat, in Diphenylketen über:



eine Reaktion, die nach Staudinger⁴⁾ sich auf andere Carbonylhaltige Diazokörper übertragen läßt und zu einer Reihe neuer Ketene führte. Ähnlich geht der Diazocampher in Camphenon (β -Peri-cyklo-camphanon) über⁵⁾. Ferner sei hingewiesen auf die Zersetzung des Diphenyl-bis-diazoäthans, die zu Tolan führt⁶⁾:



2. Durch Einwirkung von Säuren, Halogenen, mitunter auch schon von Wasser, erleiden die ringförmigen Diazoverbindungen die typische Diazospaltung, so daß sie demnach bei ihrer Zersetzung

¹⁾ Staudinger u. Kupfer, Ber. 44, 2201 (1911).

²⁾ Loose, J. pr. 79, 508 (1909); Darapsky, Ber. 43, 1112 (1910).

³⁾ Ber. 42, 2345 (1909).

⁴⁾ Ber. 49, 1887, 2522 (1916).

⁵⁾ Schiff, Ber. 14, 1373 (1881); Angeli. Gazz. 24, II, 322 (1894); Bredt u. Holz, J. pr. 95, 133 (1917).

⁶⁾ Curtius u. Thun, J. pr. 44, 186 (1891); Curtius u. Kastner, J. pr. 83, 217 (1911).

wie bei ihrer Bildung als innere Anhydride von Syndiazoalkyl-

hydraten $\begin{array}{c} \text{R}-\text{N} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{N} \end{array}$ erscheinen. So gehen sie unter Entwicklung

von Stickstoff in Alkohole, durch Halogenwasserstoffsäure teilweise auch in Halogenverbindungen, durch Blausäure in Alkyl-cyanide¹⁾ über. Aliphatische Diazoniumsalze, die man mit Säuren als Zwischenprodukte erwarten sollte, waren auch beim Arbeiten bei tiefer Temperatur (-80°) bisher in keinem Falle zu erhalten²⁾. Die Stickstoffabspaltung der aliphatischen Diazo-Gruppe wird ganz besonders leicht katalytisch beeinflusst, besonders durch Wasserstoffionen. Leicht rein zu erhaltende und bequem zu handhabende Diazokörper, wie der Diazoessigester, bieten daher ein vorzügliches Mittel, Wasserstoffionen Konzentrationen quantitativ zu bestimmen, zumal auch äußerst schwache Säuren noch deutlich reagieren. Zahlreiche physiko-chemische Messungen sind so durchgeführt worden³⁾.

Nach Hantzsch⁴⁾ bildet die Zersetzung des Diazoessigesters ein Mittel zum Nachweis nicht nur der Wasserstoffionen, sondern auch des ionogen gebundenen Wasserstoffs, wie er ihn z. B. in den „echten“ Carbonsäuren annimmt. Es zeigte sich nämlich, daß viele Carbonsäuren auch in nicht dissoziierenden Lösungsmitteln wie Petroläther den Diazoessigester lebhaft zersetzen, während sie in Äther nicht reagieren. Zur Erklärung hierfür macht Hantzsch die durch optische Befunde gestützte Annahme, daß die Carbon-

säuren in 2 Formen existieren: als echte Säuren $\text{R} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{H}$ mit ionogen gebundenem aktiven Wasserstoff und als Pseudosäuren $\text{R} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ mit inaktivem Hydroxylwasserstoff. Die beiden Formen

¹⁾ Wolff, Ann. **394**, 41 (1912).

²⁾ Staudinger, Anthes u. Pfenniger, Ber. **49**, 1936 (1916).

³⁾ Bredig u. Fraenkel, Z. Elektr. **11**, 525 (1905); Ber. **39**, 1756 (1906); Fraenkel, Z. phys. Ch. **60**, 202 (1907); Cumming, Z. phys. Ch. **57**, 578 (1907); Bredig u. Ripley, Ber. **40**, 4015 (1907); Bredig, Z. Elektr. **18**, 535 (1912); Snethlage, Z. Elektr. **18**, 539 (1912); Z. phys. Ch. **85**, 211 (1914); Millar, Z. phys. Ch. **85**, 129 (1914); Braune, Z. phys. Ch. **85**, 170 (1914); Holmberg, Ber. **41**, 1341 (1908); Ber. **47**, 165 (1914); Calcagni, Gazz. **44**, II, 447 (1914); **45**, II, 362 (1915); Chem. C. 1916 II, 646; Orlow, Chem. C. 1915 II, 642; Staudinger u. Gaule, Ber. **49**, 1897 (1916).

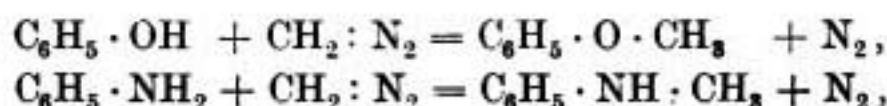
⁴⁾ Hantzsch, Ber. **50**, 1444 (1917); Z. f. Elektroch. **24**, 201 (1918); vgl. Snethlage, Z. phys. Ch. **90**, 1 und 139 (1915).

stehen miteinander in einem Gleichgewicht, das durch Lösungsmittel verschoben wird. Bei der Trichloressigsäure ist z. B. in Wasser und Petroläther fast nur die echte Säureform, in Äther die Pseudoform vorhanden.

Die Zersetzung des Diazomethans mit anorganischen und organischen Säuren verläuft in der Weise, daß sich unter Stickstoffabspaltung die Methylester der Säuren bilden:



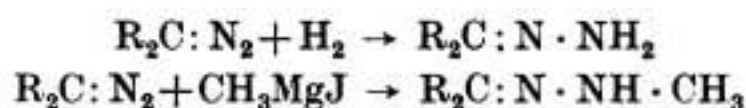
Ähnlich reagiert das Diazomethan mit Substanzen, welche phenolische Hydroxylgruppen enthalten, auch mit manchen Aminen:



so daß es als Methylierungsmittel angewendet werden kann.¹⁾ Die Methylierung mit Diazomethan hat vor anderen Methylierungsmitteln den Vorteil, daß man bei ziemlich tiefer Temperatur arbeiten kann. Aus diesem Grunde ist das Diazomethan häufig zur Konstitutionsermittlung tautomer reagierender Substanzen herangezogen worden.²⁾

Jod reagiert mit den Diazoverbindungen unter Bildung von Dijodderivaten $\text{CH}_2 : \text{N}_2 + \text{J}_2 = \text{CH}_2\text{J}_2 + \text{N}_2$, ein Vorgang, den man zur titrimetrischen Bestimmung von Diazolösungen benutzen kann.

3. Wasserstoff und Organo-Magnesiumverbindungen³⁾ werden unter Auflösung des Stickstoffringes addiert. In beiden Fällen entstehen Hydrazone:



4. An ungesättigte Verbindungen legen sich die Diazokörper leicht an, wobei der Stickstoff austritt oder auch in die neue Verbindung mit eingeht.

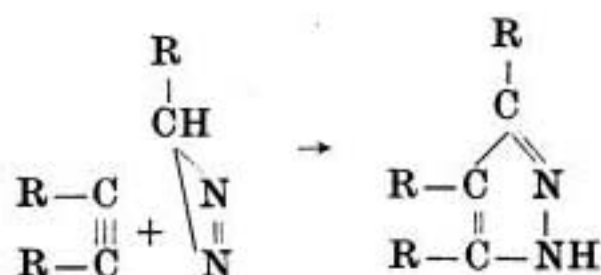
a) So geben Acetylene⁴⁾ Pyrazolderivate

¹⁾ v. Pechmann, Ber. **28**, 855, 1624 (1895).

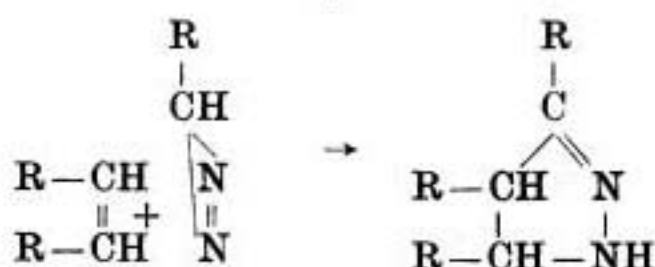
²⁾ Vgl. v. Pechmann u. Degner, Ber. **30**, 646 (1897); Biltz, Ber. **53**, 2327 (1920).

³⁾ Forster u. Cardwell, J. Chem. Soc. **103**, 861 (1913); Zerner, M. **34**, 1609, 1631 (1913).

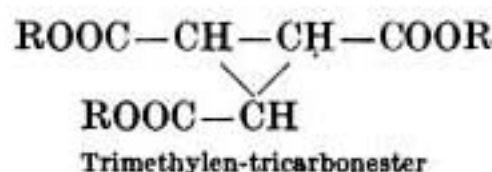
⁴⁾ Buchner, Ber. **21**, 2638 (1888); **22**, 842 (1889).



Aus Äthylenen¹⁾ entstehen Pyrazolinkörper:

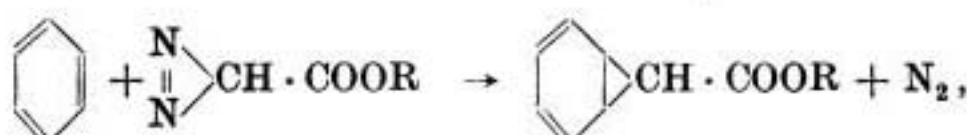


wie z. B. aus Diazoessigester und Fumarsäureester der Pyrazolintricarbonester sich bildet. Da diese Pyrazoline den Stickstoff abspalten können, kann man so zu Cyclopropanderivaten²⁾



gelangen.

Buchner³⁾ hat gezeigt, daß bei höherer Temperatur auch aromatische Kohlenwasserstoffe sich unter Auflösung der Doppelbindung an Diazokörper anlagern können. So gehen Benzol und Diazoessigester in den sog. Pseudo-phenylessigester über:



welcher bei höherer Temperatur neben Phenylessigester Carbonsäureester eines dreifach ungesättigten siebengliedrigen Kohlenstoffringes liefert.

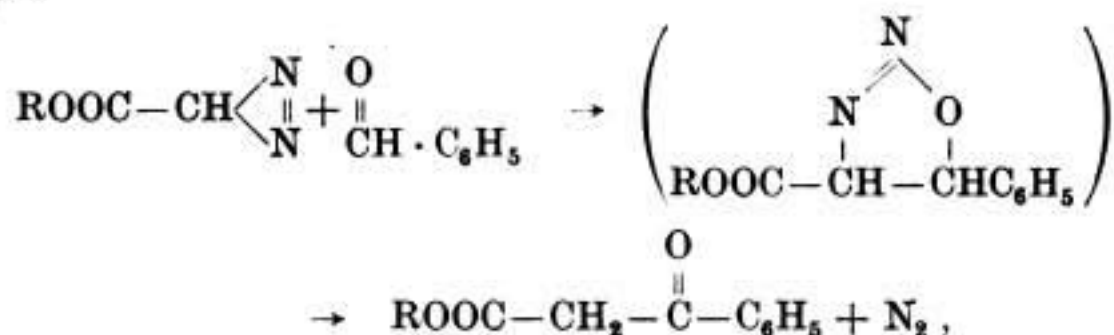
b) Auch an die Carbonyldoppelbindung legen sich die Diazokörper an. So entsteht aus Diazoessigester und Benzaldehyd der

¹⁾ Buchner, Ann. **273**, 226 (1893), **284**, 197 (1894); v. Pechmann, Ber. **31**, 2950 (1898); **33**, 3597 (1900); Buchner u. v. d. Heyde, Ber. **34**, 347 (1901); Buchner u. Witter, Ber. **27**, 868 (1894); Buchner u. Dessauer, Ber. **27**, 877 (1894); Staudinger u. Gaule, Ber. **49**, 1951 (1916).

²⁾ Buchner, Ann. **273**, 229 (1893).

³⁾ Buchner, Ber. **33**, 684, 3453 (1900); **34**, 982 (1901); **36**, 3502 (1903); **37**, 931 (1904).

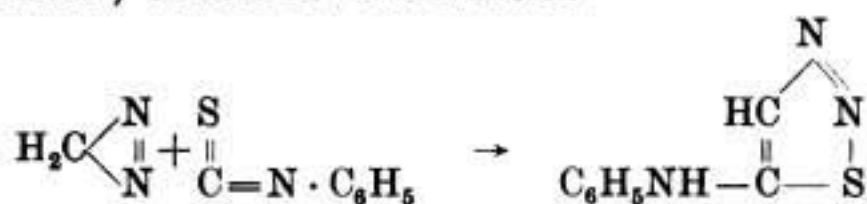
Benzoylessigester ¹⁾, wohl unter intermediärer Bildung eines Fünfringes:



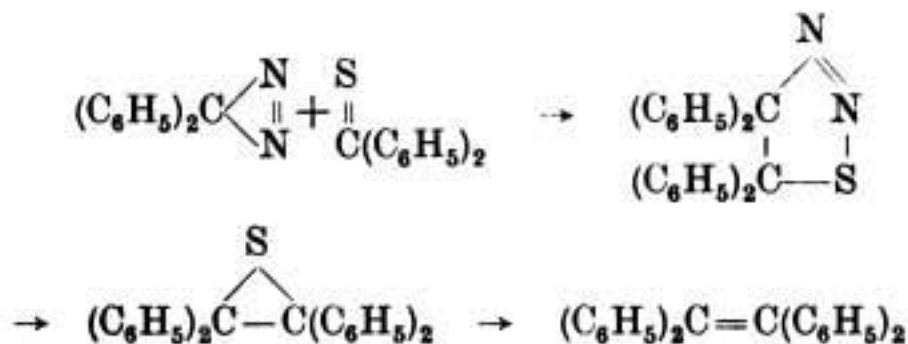
und ganz analog bilden sich aus Aldehyden und Diazomethan die entsprechenden Methylketone ²⁾ (Diazomethan als Methylierungsmittel s. S. 99):



c) Die C = N-Bindung reagiert nach den bisherigen Beobachtungen nicht mit Diazokörpern ³⁾, wohl aber die C = S-Bindung ⁴⁾. v. Pechmann ⁴⁾ erhielt so Thiodiazole:



Thioketone reagieren analog, doch ist das entstehende Dihydrothiodiazol nicht beständig, sondern spaltet Stickstoff ab; es entstehen Äthylensulfidderivate, welche beim Erhitzen unter Verlust von Schwefel in Äthylene übergehen ⁵⁾:



d) Auch die N = O-Bindung reagiert mit Diazokörpern, wie

¹⁾ Curtius u. Buchner, Ber. 18, 2371 (1885).

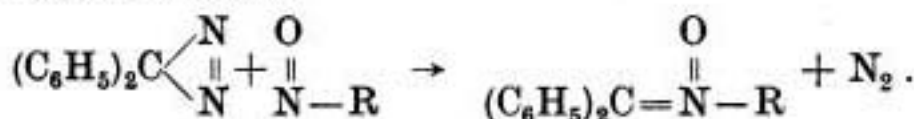
²⁾ Schlotterbeck, Ber. 40, 479, 3000 (1907); Ber. 42, 2559, 2565 (1909).

³⁾ Pfenniger, Diss. Zürich 1915.

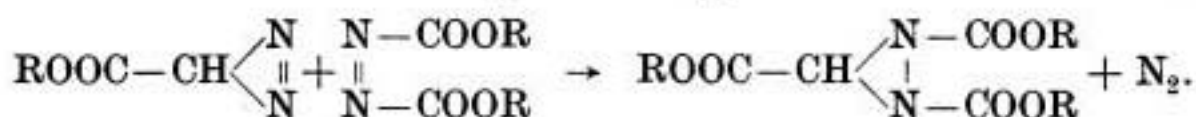
⁴⁾ v. Pechmann, Ber. 29, 2588 (1896).

⁵⁾ Siegwart, Diss. Zürich 1917.

Staudinger und Miescher¹⁾ gefunden haben²⁾. Es entstehen Nitrone³⁾, welche man als am Sauerstoff substituierte Nitrokohlenwasserstoffe oder als Oxydationsprodukte von Schiffschen Basen (Anilen) auffassen kann:

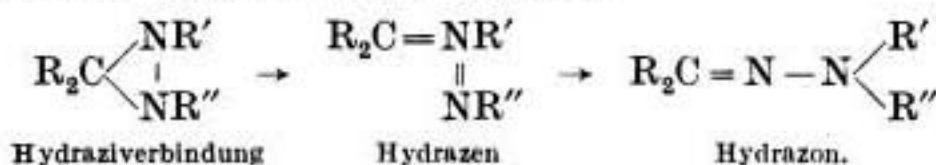


e) Die Einwirkung der Diazokörper auf die Azogruppe $\text{N}=\text{N}$ führte zu bedeutsamen Resultaten. Ernst Müller⁴⁾ gelang es, durch Einwirkung von Diazoessigester auf Azodicarbonester zuerst zu Derivaten der echten Hydrazi-Essigsäure zu kommen:



Die bisher als Hydraziverbindungen angesprochenen Substanzen hatten sich alle (mit Ausnahme einiger von Rassow⁵⁾ aus Hydrazobenzol mit Aldehyden erhaltenen Verbindungen) als Hydrazone erwiesen⁶⁾.

Auch Staudinger und Gaule⁷⁾ und Wulkan⁸⁾ erhielten ganz analog durch Einwirkung von Diazomethanen (Diazofluoren, Diazo-diphenylmethan) auf Azodicarbonester Hydraziverbindungen. Es gelang ihnen aber noch nachzuweisen, daß die so gewonnenen Produkte beim Erhitzen sich umlagern zu Hydrazonen, wobei eine tieferfarbige Zwischenphase beobachtet werden kann, die als ein „Hydrazen“ angesprochen wurde⁹⁾:



¹⁾ Helv. chim. acta **2**, 554 (1919).

²⁾ Vgl. v. Pechmann, Ber. **28**, 860 (1895); **30**, 2461, 2871 (1897); **31**, 293, 296, 557 (1898).

³⁾ Nomenklatur s. Pfeiffer, Ann. **411**, 72 (1916).

⁴⁾ Ber. **47**, 3001 (1914).

⁵⁾ J. pr. **64**, 129 (1901); **84**, 249 (1911).

⁶⁾ Darapsky, Ber. **45**, 1657 (1912). Vgl. ferner Thiele, Ber. **44**, 2522 (1911); Staudinger u. Kupfer, Ber. **44**, 2197 (1911); Wolff, Ann. **394**, 24 (1912); Forster u. Zimmerli, I. Chem. Soc. **97**, 2156 (1910); Forster u. Cardwell, I. Chem. Soc. **103**, 861 (1913); Zerner, Zeitschr. f. angew. Chemie 1913, 559.

⁷⁾ Ber. **49**, 1961 (1916).

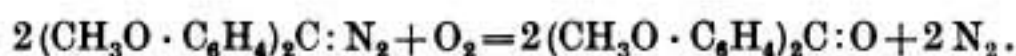
⁸⁾ Diss. Zürich 1919.

⁹⁾ Miescher, Diss. Zürich 1918; Wulkan, Diss. Zürich 1919.

Die leichte Umwandlung der Hydraziverbindungen in Hydrazone ist für die Frage nach der Konstitution der aliphatischen Diazokörper bedeutungsvoll (s. unten).

f) An die Nitrilgruppe $-C \equiv N$ lagern sich die Diazokörper ganz analog wie an die Acetylene (s. oben bei a) an. Diazomethan und Cyan-ameisensäureester geben Triazol-carbonester¹⁾.

5. Einige Diazokörper reagieren schon mit dem Luftsauerstoff (Autooxydation), indem sie dabei in Ketone übergehen²⁾.



6. Während Säuren die Diazokörper unter Stickstoffentwicklung lebhaft zersetzen, wirken verdünnte Alkalien auf den Stickstoffring dieser Verbindungen nicht ein. Diazoessigester wird zu den Salzen der Diazoessigsäure $\text{N}_2:\text{CH} \cdot \text{COOMe}$ verseift, durch verdünntes Ammoniak in Diazo-acetamid $\text{N}_2:\text{CH} \cdot \text{CONH}_2$ übergeführt. (Freie Diazoessigsäure, Diazomethancarbonsäure $\text{N}_2:\text{CH} \cdot \text{COOH}$ ist jedoch nicht existenzfähig.) Konzentrierte Alkalilaugen oder flüssiger Ammoniak führen jedoch eine Reihe eigenartiger Veränderungen herbei, die am Beispiel des Diazoessigesters genau untersucht wurden. Die Konstitution der erhaltenen Verbindungen war lange Zeit ungeklärt, bis es endlich den gemeinsamen Arbeiten von Curtius, Darapsky und Müller³⁾ gelungen ist, die wahre Natur dieser Substanzen zu ergründen.

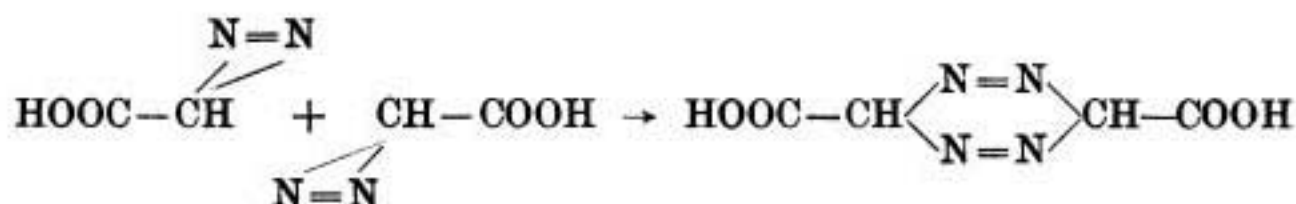
Starke Kalilauge in der Kälte bewirkt danach unter Polymerisation die Entstehung des Trikaliumsalzes der „Pseudo-diazoessigsäure“, welche durch Einwirkung starker Lauge in der Hitze in das Salz der „Bis-diazoessigsäure“ übergeht. Man kann sich die Entstehung der Verbindungen so vorstellen⁴⁾, daß zunächst eine dimolekulare Kondensation erfolgt:

¹⁾ Peratoner und Azarello, Gazz. 38, I, 76 (1908); Oliveri-Mandalà, Gazz. 40, I, 120 (1910).

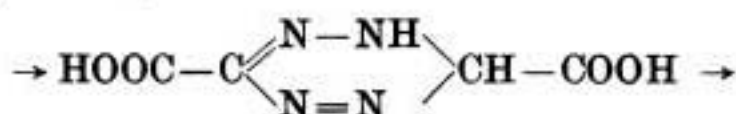
²⁾ Staudinger, Anthes und Pfenninger, Ber. 49, 1911 (1916); Staudinger und Kupfer, Ber. 44, 2202 (1911).

³⁾ Die Autoren haben über diese ziemlich komplizierten Reaktionen eine zusammenfassende Übersicht gegeben, in der sie alle Literaturangaben beigebracht und die teils irrtümlichen, teils unrationellen Namen der Verbindungen durch rationelle Bezeichnung korrigiert haben. Auf diese Arbeit [Ber. 41, 3161 (1908)] sei hier verwiesen.

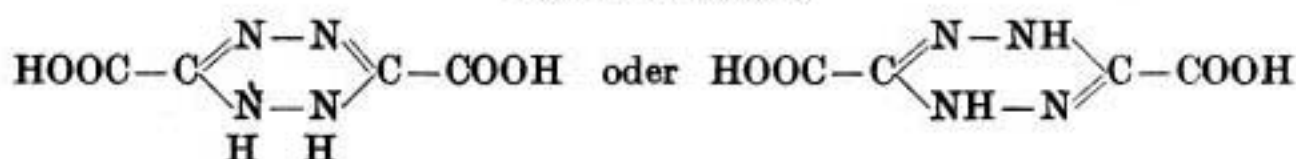
⁴⁾ Vgl. Wieland, Die Hydrazine, S. 111. Stuttgart 1913.



Das entstandene hypothetische Produkt enthält 2 Azogruppen, die nun das Bestreben haben, sich in die Hydrazonkonfiguration umzulagern, wie es allgemein bei den aliphatischen Azokörpern der Fall ist (s. S. 91):

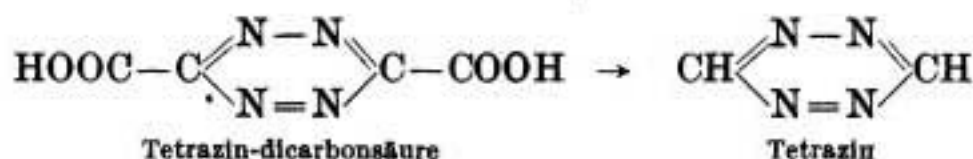


Pseudo-diazoessigsäure



Bis-diazoessigsäure

Beide Säuren sind Dihydro-tetrazin-dicarbonsäuren, die sich zur gleichen Tetrazindicarbonsäure oxydieren lassen, aus welcher durch CO_2 -Abspaltung Tetrazin erhältlich ist:



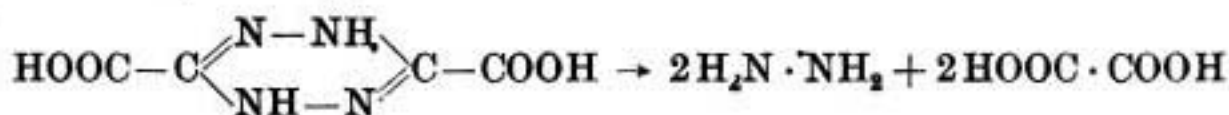
Tetrazin-dicarbonsäure

Tetrazin

Die aus Diazoessigester erhaltenen Alkalisalze hatten Hantzsch und Lehmann¹⁾ früher als Derivate des „Isodiazoessigesters“

$\text{ROOC}-\text{C} \begin{array}{c} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{N} \end{array}$ angesprochen; sie haben sich aber demnach als

Salze der Pseudo-diazoessigsäure erwiesen²⁾. Der Bisdiazoessigester, der sich auch direkt aus Diazoessigester erhalten läßt und dessen dimolekulare Struktur zuerst von Hantzsch und Silberrad³⁾ nachgewiesen wurde, wird durch Säuren glatt auf in Hydrazin und Oxalsäure gespalten, eine Reaktion, nach der durch Curtius⁴⁾ das Hydrazin entdeckt wurde:



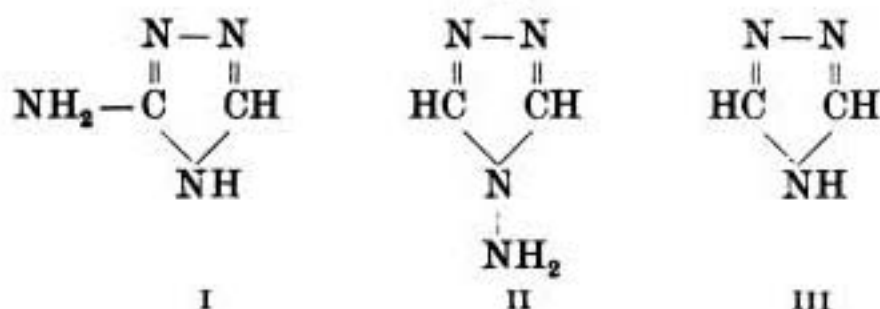
¹⁾ Ber. **34**, 2506 (1901).

²⁾ Curtius, Darapsky und Müller, Ber. **41**, 1340 (1908).

³⁾ Ber. **33**, 58 (1900).

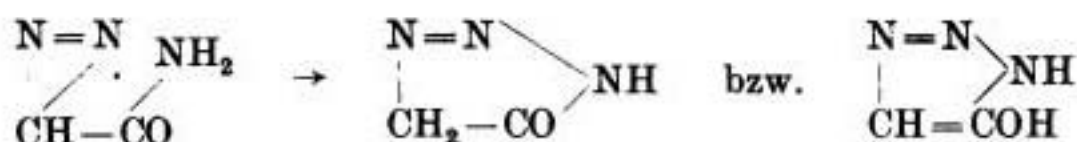
⁴⁾ Ber. **20**, 1632 (1887).

Durch Abspaltung von 2 Mol. CO_2 wurden aus Bis-diazoessigsäure 2 Substanzen erhalten, die, wie Hantzsch und Silberrad¹⁾ nachwiesen, zu ein und demselben Triazol (III) abgebaut werden konnten. Sie faßten dieselben als isomere Dihydrotetrazine („Bis-diazo-methan“ und „Iso-bis-diazomethan“) auf. Sie haben sich jedoch jetzt als C-Amido-triazol²⁾ (I) und N-Amido-triazol³⁾ (II) erwiesen:

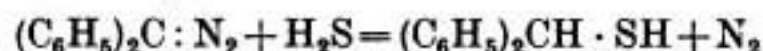


Die stickstoffhaltigen Sechseringe gehen also bei dieser Operation in die stabileren Fünfringe über.

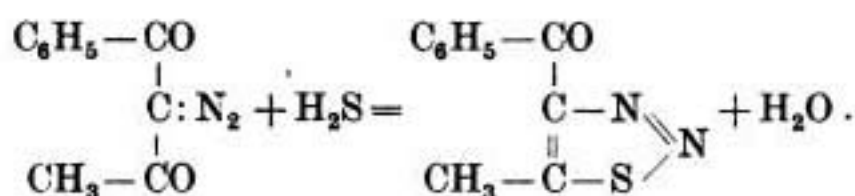
Auch das obenerwähnte Diazo-acetamid geht durch Erwärmen mit Alkali in ein Triazolderivat über, und zwar entsteht Triazolon bzw. das tautomere Oxytriazol⁴⁾:



7. Schwefelwasserstoff wirkt auf die meisten aliphatischen Diazokörper wie ein Reduktionsmittel und führt sie demgemäß in Hydrazone über (s. sub 3). Er kann aber auch als schwache Säure fungieren, Stickstoffentwicklung veranlassen und so zu Mercaptanen führen⁵⁾:



Auf Diazoverbindungen, welche 2 Carbonylgruppen enthalten, wirkt Schwefelwasserstoff jedoch ganz anders ein: Es entstehen Thio-diazole:



¹⁾ Ber. **33**, 58.

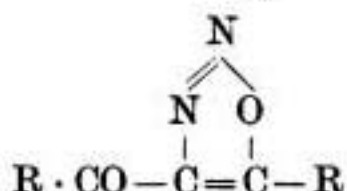
²⁾ Curtius, Darapsky u. Müller, Ber. **40**, 818, 832 (1907).

³⁾ Bülow, Ber. **39**, 2618, 4106 (1906).

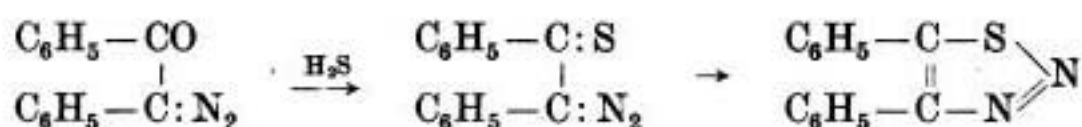
⁴⁾ Curtius u. Thompson, Ber. **39**, 4140 (1906); vgl. Dimroth, Ann. **373**, 336 (1910); s. auch S. 95.

⁵⁾ Staudinger und Siegwart, Ber. **49**, 1919 (1916).

Diese Tatsache, außerdem die bei den Diazoverbindungen mit 2 Carbonylen hervortretende große Beständigkeit und ihre geringe Färbung veranlaßten den Entdecker dieser Substanzen, Wolff¹⁾, ihnen eine Fünfringstruktur beizulegen:

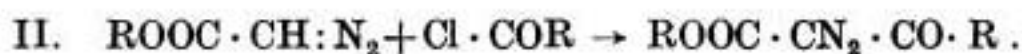
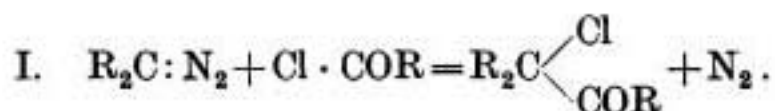


Er benannte diese Diazokörper demgemäß Diazo-anhydride. Da die Diazoanhydride sich aber sonst in den meisten Reaktionen wie echte Diazokörper verhalten, sind Zweifel aufgetaucht²⁾, ob sie nicht doch wie einfache Diazoverbindungen zu formulieren seien. Staudinger und Siegwart³⁾ wiesen nach, daß die für die Diazoanhydride charakteristische Schwefelwasserstoffreaktion auch bei einer monocarbonylsubstituierten Diazoverbindung eintreten kann, wenn nur das Carbonyl genügend reaktionsfähig ist, und deuten die Reaktion folgendermaßen:



Da die Diazoanhydride sich bei der Zersetzung durch Erhitzen⁴⁾ durchaus nicht stabiler erweisen als die anderen Diazoverbindungen, liegt, wie Staudinger ausführt, zu einer besonderen Formulierung der Diazoanhydride kein Grund mehr vor.

8. Säurechloride⁵⁾ wirken auf die aliphatischen Diazokörper teils unter Stickstoffabspaltung (I), teils aber auch unter Bildung neuer Diazokörper (II) ein:



Die zweite von Staudinger entdeckte Reaktion führt zu

¹⁾ Ann. **325**, 129 (1902); Ber. **36**, 3612 (1903); Ann. **333**, 1 (1904); **394**, 23 (1912).

²⁾ Schroeter, Ber. **42**, 2347 (1909); Dimroth, Ann. **373**, 336 (1910); Staudinger, Ber. **49**, 1890 (1916).

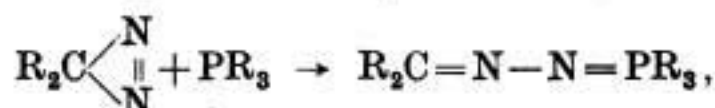
³⁾ Ber. **49**, 1919 (1916).

⁴⁾ Staudinger u. Gaule, Ber. **49**, 1900 (1916).

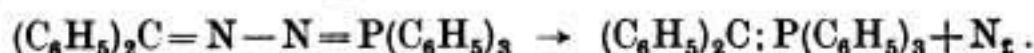
⁵⁾ Staudinger u. Maechling, Ber. **49**, 1973 (1916); Staudinger, Becker u. Hirzel, Ber. **49**, 1978 (1916); Clibbens u. Nierenstein, Chem. C. 1916, I, 96.

dicarbonylsubstituierten Diazokörpern, welche sich identisch erwiesen mit den „Diazoanhydriden“ von Wolff.

An tertiäre Phosphine addieren sich die aliphatischen Diazokörper unter Bildung von Phosphazinen¹⁾:

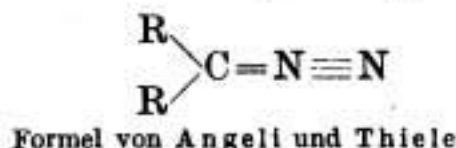


welche unter Umständen den Stickstoff abspalten und in Phosphinmethylenderivate übergehen, z. B.:



b) Konstitution der aliphatischen Diazoverbindungen.

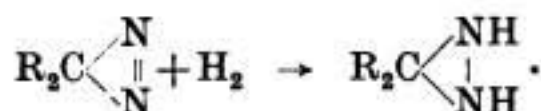
Wie schon im historischen Teil (S.19) mitgeteilt, ist für die alte cyclische, von Curtius²⁾ zuerst aufgestellte Diazoformel in neuerer Zeit von Angeli³⁾ und unabhängig von ihm von Thiele⁴⁾ eine offene Formel mit fünfwertigem Stickstoff vorgeschlagen worden:



Die neue Formel umgeht einerseits manche Schwierigkeiten bei den Formulierungen der Reaktionen, führt aber andererseits zu recht gezwungenen Formelbildern, die mit dem Verhalten der Substanzen nicht im Einklang stehen. Gegen die alte Formel wurde die Bildung von Hydrazonen bei der Reduktion geltend gemacht. Nach der offenen Formel ist sie leicht zu deuten:



Nach der cyclischen Formel sollten Hydrazikörper entstehen:



Staudinger und Gaule⁵⁾ haben aber nachgewiesen, daß Hydrazikörper, auch wenn Radikale an den Stickstoffatomen sitzen, sich leicht (beim Schmelzen) in Hydrazone umlagern⁶⁾:

¹⁾ Staudinger u. Jules Meyer, *Helv. chim. acta* **2**, 619, 635 (1919).

²⁾ *Ber.* **17**, 953 (1884); *J. pr.* **39**, 109 (1889).

³⁾ *Gazz.* **24**, II, 46 (1894).

⁴⁾ *Ber.* **44**, 2522, 3336 (1911).

⁵⁾ *Ber.* **49**, 1961 (1916).

⁶⁾ Wulkan, *Diss. Zürich*, 1919, hat noch einige weitere Beispiele beigebracht.

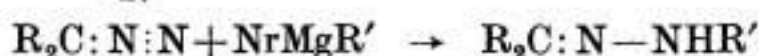
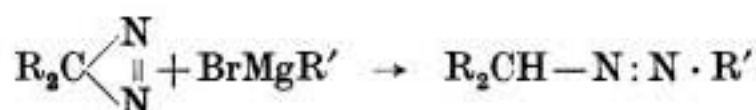


Hydrazi monocarbonester lagern sich schon bei Zimmertemperatur um. Erst Hydrazi-tri-carbonester¹⁾ erweisen sich beständiger. Man kann deshalb schließen²⁾, daß einfache Hydrazi-

körper $\text{R}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{NH} \\ | \\ \diagdown \text{NH} \end{array}$ keinen Bestand haben und sich sofort umlagern,

womit die Hydrazonbildung bei der Reduktion der Diazokörper nach der cyclischen Formel gut erklärt wäre.

Forster und Cardwell³⁾ und unabhängig von ihnen Zerner⁴⁾ ließen Organo-Magnesiumverbindungen auf Diazokörper einwirken. Nach der cyclischen Formel sollten Azokörper entstehen, nach der offenen Hydrazone:



Es wurden Hydrazone erhalten. Dem ist aber entgegenzuhalten, daß die aliphatischen Azokörper außerordentlich leicht, besonders unter dem Einfluß katalytischer Agenzien, in Hydrazone übergehen (s. S. 91), worauf Forster und Cardwell übrigens auch hinweisen. Ein Beweis für die offene Formel ist also hiermit offenbar nicht erbracht.

Zu beachten ist ferner die Farbe der Diazokörper. Carbonylgruppen müßten im allgemeinen, wenn sie in α -Stellung zu einer ungesättigten Gruppe stehen, die Farbe der Verbindung vertiefen und ihre Reaktionsfähigkeit erhöhen, während sie in β -Stellung keinen Einfluß haben. Nach der offenen Formel stehen bei den Verbindungen vom Typus $\text{R} \cdot \text{CO}(\text{R})\text{C}:\text{N}_2$ die Carbonylgruppen in α -Stellung, nach der cyclischen Formel in β -Stellung⁵⁾:



¹⁾ Ernst Müller, Ber. **47**, 3001 (1914).

²⁾ Staudinger u. Gaule, Ber. **49**, 1964 (1916).

³⁾ J. Chem. Soc. **103**, 886 (1913).

⁴⁾ W. Mon. **34**, 1612, 1624 (1913); Zerner formuliert übrigens die Diazokörper mit einwertigem Stickstoff $\text{R}_2\text{C}:\text{N} \cdot \text{N} <$.

⁵⁾ Staudinger, Ber. **49**, 1892 (1916).

Tatsächlich wird die Farbe nicht vertieft (eher etwas aufgehellt), die Reaktionsfähigkeit nimmt sogar ab. Das spricht stark für die cyclische Formel. Auch die Untersuchung der Absorptionsspektren, die Hantzsch und Lifschitz¹⁾ angestellt haben, stimmen für die cyclische Formel.

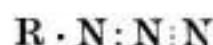
Schwierig zu deuten sind mit der offenen Diazoformel die oben (S. 99 ff, sub 4) geschilderten Anlagerungen an ungesättigte Bindungen. Man müßte schon eine höchst ungewöhnliche Addition in 1-3-Stellung annehmen, während die cyclische Formel die Addition durch Ringaufspaltung leichtverständlich macht:



(Addition durch punktierte Striche angedeutet).

Die offene Formel mit ihrem fünfwertigen Stickstoffatom soll die aliphatischen Diazoverbindungen in Analogie bringen zu den aromatischen Diazoniumverbindungen²⁾. Dem ist aber entgegenzuhalten, daß die Diazoniumverbindungen Salze sind, und zwar Salze von starken Ammoniumbasen, welche ganz anorganischen Charakter haben. Die aliphatischen Diazokörper sind vielmehr den aromatischen Syn-diazoverbindungen zu vergleichen, deren Anhydride sie darstellen, und die nur dreiwertigen Stickstoff enthalten. Die cyclische Formel entspricht dem viel besser.

Bei Annahme der offenen Diazoformel müßten, wie Thiele auch angibt³⁾, die Stickstoffwasserstoffsäure und die Azide analog formuliert werden:



Nach dieser Formel müßten die Azide eigentlich äußerst unbeständige, sehr reaktionsfähige Körper sein, was durchaus nicht der Fall ist (s. S. 112). Das Phenylazid (Diazobenzol-imid) z. B. ist eine recht beständige, ziemlich reaktionsträge Substanz.

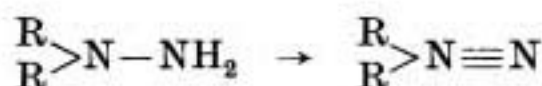
Wieland⁴⁾ weist ferner darauf hin, daß bei Annahme der offenen Formel auch die sekundären asymmetrischen Hydrazine bei der Oxydation zu Diazokörpern führen müßten:

¹⁾ Ber. 45, 3022 (1912).

²⁾ Thiele, Ber. 44, 2523 (1911).

³⁾ Ber. 44, 2524 (1911).

⁴⁾ Wieland, Die Hydrazine, S. 116, Stuttgart 1913.



Bei der Oxydation entstehen aber unter Polymerisation Tetrazone $\text{R}_2\text{N} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{NR}_2$. Nach der offenen Diazoformel sollten sich auch die aliphatischen Diazokörper leicht polymerisieren. Dies ist aber bisher nicht beobachtet. Gerade diese Stabilität wird aber durch die cyclische Formel gut ausgedrückt.

Nach alledem erscheint die cyclische Formel den Tatsachen weit besser gerecht zu werden und ist deshalb in diesem Buch benutzt worden.

Über die Konstitution der „Diazoanhydride“ von Wolff ist oben¹⁾ schon gesprochen worden. —

Es möge hier noch ein kurzer Überblick über die charakteristischen Vertreter der ringförmigen Diazoverbindungen Platz finden:

$\text{CH}_2 : \text{N}_2$, Diazomethan²⁾, gelbes giftiges Gas, welches in reinem Zustand³⁾ bei -145° fest wird, bei -23° siedet und sehr explosiv ist.

$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{N}_2$, Diazoäthan⁴⁾.

$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{N}_2$, n-Diazopropan⁵⁾, $\text{C}_4\text{H}_8 : \text{N}_2$, n-Diazobutan⁵⁾ tiefgelb.

$\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{N}_2$, Diazo-propylen⁶⁾, weinrot.

$(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{N}_2$, Dimethyl-diazomethan⁶⁾, Diazo-isopropan, rot.

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N}_2$, Phenyl-diazomethan⁷⁾, rot.

$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{C} : \text{N}_2$, Phenyl-methyldiazomethan⁸⁾, tiefrot.

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} : \text{N}_2$, Diphenyl-diazomethan⁹⁾, blaurot.

$(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C} : \text{N}_2$, Diphenylen-diazomethan¹⁰⁾, Diazofluoren, orangerot.

$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{N}_2$, Acetyl-diazomethan¹¹⁾, Diazoacetone, hellgelb.

¹⁾ S. 106.

²⁾ v. Pechmann, Ber. **27**, 1888 (1894); **28**, 855 (1895).

³⁾ Thiele, Ann. **376**, 253 (1910); Staudinger u. Kupfer, Ber. **45**, 506 (1912).

⁴⁾ Pechmann, Ber. **31**, 2643 (1898).

⁵⁾ Nirdlinger u. Beree, Amer. chem. J. **43**, 358 (1910); C. C. 1910, I, 1977.

⁶⁾ Curtius u. Pflug, J. pr. **44**, 537 (1891); Staudinger u. Gaule, Ber. **49**, 1904 (1916).

⁷⁾ Hantzsch u. Lehmann, Ber. **35**, 903 (1902); Staudinger u. Gaule, Ber. **49**, 1906 (1916).

⁸⁾ Staudinger u. Gaule, Ber. **49**, 1907 (1916).

⁹⁾ Staudinger, Anthes u. Pfenniger, Ber. **49**, 1932 (1916).

¹⁰⁾ Staudinger u. Kupfer, Ber. **44**, 2207 (1911); Staudinger u. Gaule, Ber. **49**, 1951 (1916).

¹¹⁾ Wolff, Ann. **394**, 39 (1912).

$\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_3)\text{C} : \text{N}_2$, Acetyl-methyl-diazomethan¹⁾, orangefarben.
 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{C} : \text{N}_2$, Diacetyl-diazomethan²⁾, hellgelb.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{CH} : \text{N}_2$, Benzoyl-diazomethan³⁾, Diazoacetophenon, gelb.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C} : \text{N}_2$, Benzoyl-phenyl-diazomethan⁴⁾, Diazo-desoxybenzoin, Azibenzil, orangerot.

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{C} : \text{N}_2$, Dibenzoyl-diazomethan⁵⁾, hellgelb.

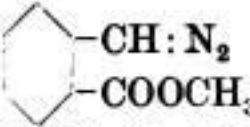
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}(\text{CH}_3\text{CO})\text{C} : \text{N}_2$, Acetyl-benzoyl-diazomethan⁷⁾, blaßgelb,

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC} \cdot \text{CH} : \text{N}_2$, Diazoessigsäure-äthylester⁸⁾, gelb.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}(\text{CH}_3\text{CO})\text{C} : \text{N}_2$, Acetyl-diazoessigester⁹⁾, hellgelb.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})\text{C} : \text{N}_2$, Benzoyl-diazoessigester¹⁰⁾, gelb.

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC})_2\text{C} : \text{N}_2$, Diazo-malonsäure-ester¹¹⁾, gelb, müßte wegen seiner beiden Carbonylgruppen zu den Diazoanhydriden Wolffs gehören, wird aber durch Schwefelwasserstoff nicht in ein Thio-diazol-derivat übergeführt, sondern zum Hydrazon reduziert.

 $\text{CH} : \text{N}_2$, Diazo-o-methyl-benzoesäure-methylester¹²⁾, rot.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O} : \text{N}_2$, Diazo-campher¹³⁾, gelb.

Diazo-indole, Diazo-pyrrole, gelbe, ziemlich beständige Verbindungen¹⁴⁾.

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{N}_2$,
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{N}_2$, Diphenyl-bis-diazoäthan¹⁵⁾, rot, ist sehr unbeständig

und spaltet sich sehr rasch in Tolan $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ und Stickstoff.

¹⁾ Diels u. Pflaumer, Ber. 48, 229 (1915).

²⁾ Wolff, Ann. 325, 139 (1902); 394, 36 (1912).-

³⁾ Angeli, Ber. 26, 1717 (1893); Wolff, Ann. 325, 141 (1902).

⁴⁾ Curtius u. Thun, J. pr. 44, 182, Curtius u. Lang, J. pr. 44, 545 (1891).

⁵⁾ Staudinger u. Gaule, Ber. 49, 1911 (1916).

⁶⁾ Wieland, Ber. 37, 2526 (1904); 39, 1488 (1906).

⁷⁾ Wolff, Ann. 325, 137 (1902).

⁸⁾ Curtius, Ber. 16, 2230 (1883); J. pr. 38, 396 (1888).

⁹⁾ Wolff, Ann. 325, 136 (1902); Staudinger, Becker u. Hirzel 49, 1985 (1916).

¹⁰⁾ Wolff, Ber. 36, 3614 (1903).

¹¹⁾ Piloty u. Neresheimer, Ber. 39, 514 (1906); Dimroth, Ann. 373, 338 (1910); Staudinger, Becker u. Hirzel, Ber. 49, 1983 (1916).

¹²⁾ Oppé, Ber. 46, 1097 (1913).

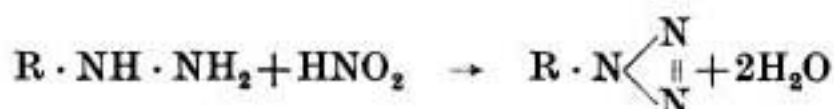
¹³⁾ Schiff, Ber. 14, 1373 (1881); Angeli, Ber. 26, 1718 (1893); Bredt u. Holz, J. pr. 95, 133 (1917).

¹⁴⁾ Angeli, Neue Studien in der Pyrrol- und Indolgruppe, S. 29, Stuttgart 1911, Sammlung Ahrens.

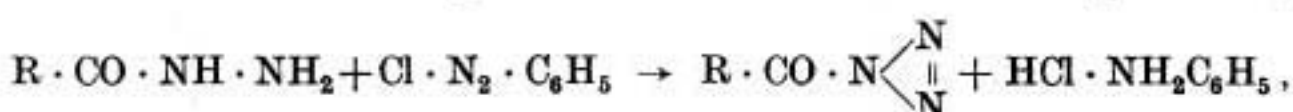
¹⁵⁾ Curtius u. Thun, J. pr. 44, 186 (1891).

c) Azide der Fettreihe.

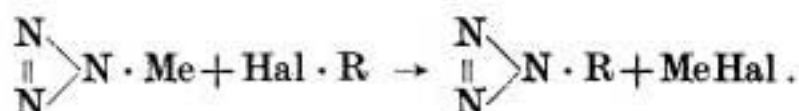
Hier seien noch die Azide der Fettreihe (Alkyl-azide) $R \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup N \\ || \\ \diagdown N \end{smallmatrix}$ erwähnt. Analog dem Diazobenzolimid (s. S. 70) entstehen sie aus monosubstituierten Hydrazinen durch Diazotierung¹⁾:



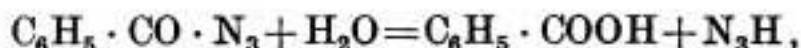
ferner durch Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Säurehydrazide²⁾



am einfachsten schließlich durch Umsetzung von Salzen der Stickstoffwasserstoffsäure (AgN_3 oder dem jetzt leicht erhältlichen Natriumazid NaN_3) mit Halogenalkylen³⁾ oder Dimethylsulfat⁴⁾:



Die erhaltenen Substanzen zeigen jedoch kaum mehr den Charakter der Diazoverbindungen. Ganz analog wie die Stickstoffwasserstoffsäure N_3H große Ähnlichkeit mit Chlorwasserstoffsäure HCl zeigt, verhält sich die Gruppe N_3 in den organischen Verbindungen wie Chlor, indem Verbindungen vom Typus $R \cdot CO \cdot N_3$ den Säurechloriden $R \cdot CO \cdot Cl$, vom Typus $N_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$ der Chlor-essigsäure $Cl \cdot CH_2 \cdot COOH$, vom Typus $N_3 \cdot CH_2R$ den Chlorparaffinen $Cl \cdot CH_2R$ gleichen. Demgemäß spalten die Säureazide beim Verseifen die Gruppe N_3 leicht als N_3H ab:



eine Reaktion, nach der von Curtius⁵⁾ die Stickstoffwasserstoffsäure zuerst entdeckt wurde. Es gibt nur wenig Reaktionen, die an das Verhalten der Diazokörper erinnern. So spalten die Säureazide, wie Schroeter⁶⁾ und unabhängig von ihm Forster⁷⁾

¹⁾ Curtius, Ber. **23**, 3023 (1890); J. pr. **50**, 285 (1894).

²⁾ Curtius, Ber. **26**, 1263 (1893); J. pr. **52**, 227 (1895).

³⁾ Curtius u. Darapsky, J. pr. **63**, 433 (1901); Forster u. Fierz, J. Chem. Soc. **93**, 72 (1908).

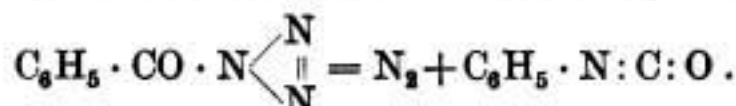
⁴⁾ Dimroth u. Wislicenus, Ber. **38**, 1573 (1905).

⁵⁾ Ber. **23**, 3023 (1890).

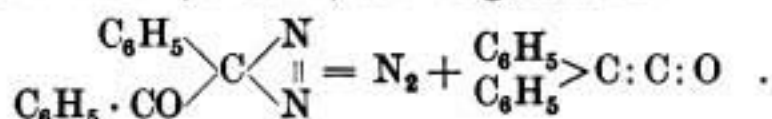
⁶⁾ Ber. **42**, 2339 (1909).

⁷⁾ J. Chem. Soc. **95**, 433 (1909).

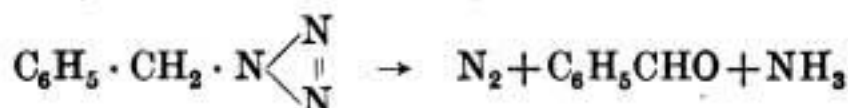
gefunden haben, beim Erhitzen in Benzollösung Stickstoff ab. Dabei bildet sich z. B. aus Benzazid unter Umlagerung Phenylisocyanat:



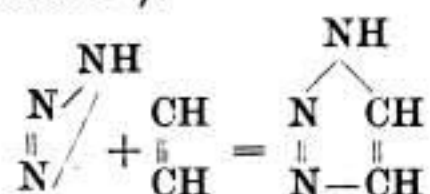
Die Zersetzung ist der ebenfalls von Schroeter¹⁾ aufgefundenen Spaltung von Phenyl-benzoyl-diazomethan in Diphenylketen und Stickstoff (s. S. 97) zu vergleichen:



Die Azido-essigsäure²⁾ $\text{N}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ ist dagegen eine durchaus beständige Verbindung, während Diazoessigsäure in freiem Zustande nicht existenzfähig ist. Auch die einfachen Alkylazide [$\text{CH}_3 \cdot \text{N}_3$, wasserhelle Flüssigkeit³⁾, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}_3$ ⁴⁾, $\text{N}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}_3$ ⁵⁾, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{N}_3$ ⁶⁾] sind beständige Substanzen. Das Benzylazid $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}_3$ wird weder von Alkalien noch von verdünnten Säuren in der Kälte angegriffen. Erst beim Erwärmen mit stärkeren Säuren tritt Stickstoffabspaltung ein unter Bildung von Benzaldehyd und Ammoniak⁷⁾:



Wie das Diazomethan kann auch die freie Stickstoffwasserstoffsäure sich an ungesättigte Substanzen anlagern; so gibt sie mit Acetylen das 1, 2, 3-Triazol⁸⁾:



Die Reaktion tritt aber unvergleichlich viel schwieriger ein als beim Diazomethan.

¹⁾ Ber. **42**, 2346 (1909).

²⁾ Forster u. Fierz, J. Chem. Soc. **93**, 72 (1905); Curtius, Darapsky u. Bockmühl, Ber. **41**, 355 (1908).

³⁾ Dimroth u. Wislicenus, Ber. **38**, 1573 (1905).

⁴⁾ Curtius, Ber. **33**, 2562 (1900); Wohl u. Oesterlin, Ber. **33**, 2736 (1900); Curtius u. Darapsky, J. pr. **63**, 428 (1901).

⁵⁾ Forster, Fierz u. Joshua, J. Chem. Soc. **93**, 1071 (1908).

⁶⁾ Forster u. Newmann, J. Chem. Soc. **97**, 2570 (1910).

⁷⁾ Curtius u. Darapsky, J. pr. **63**, 436 (1901).

⁸⁾ Dimroth u. Fester, Ber. **43**, 2219 (1910).

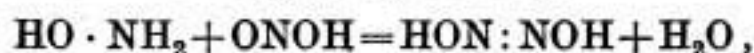
C. Anorganische Diazoverbindungen.

Der einfachste Azokörper, das Di-imin $\text{HN} : \text{NH}$ (Azowasserstoff) ist nach den bisherigen Untersuchungen¹⁾ anscheinend nicht existenzfähig (s. S. 92). Auch die einseitig organisch substituierten Derivate des Di-imins $\text{R} \cdot \text{N} : \text{NH}$ sind nicht bekannt²⁾. Solche Verbindungen zerfallen, wenn sie entstehen sollten, anscheinend regelmäßig unter Stickstoffentwicklung (s. S. 84 u. 92) $\text{R} \cdot \text{N} : \text{NH} \rightarrow \text{R} \cdot \text{H} + \text{N}_2$.

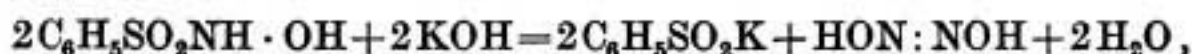
Auch das Oxy-diimin $\text{HO} \cdot \text{N} : \text{NH}$ ist nicht bekannt; dagegen ist das Dioxy-diimin $\text{HO} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OH}$, die untersalpetrige Säure eine gut bekannte, viel untersuchte Verbindung³⁾. Die Säure ist in fester Form⁴⁾ isoliert, auch ihre Salze und Ester [Diäthylester⁵⁾ $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, Di-benzylester⁶⁾ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$] sind dargestellt. Sie entsteht durch Reduktion von Nitriten:



durch „diazotieren“ von Hydroxylamin⁷⁾:



durch Spaltung von Benz-sulf-hydroxamsäure⁸⁾:



durch Spaltung von Nitro-hydroxylaminsäure⁹⁾, welche man auch als eine anorganische Diazoverbindung auffassen kann:

¹⁾ Thiele, Ann. **271**, 134 (1892); Raschig, Z. angew. Ch. 1910, 972.

²⁾ Vgl. Forster u. Withers, J. Chem. Soc. **103**, 226 (1913); eine Andeutung jedoch für ihre Existenz hat St. Goldschmidt dargetan, Ber. **46**, 1529 (1913).

³⁾ Hantzsch u. Kaufmann, Ann. **292**, 317 (1896); weitere Literatur Gmelin-Kraut, Handbuch d. anorg. Chemie, 7. Aufl., I, 1, 248. Heidelberg 1907.

⁴⁾ Hantzsch u. Kaufmann, Ber. **29**, 1394 (1896); Ann. **292**, 324 (1896); Piloty, Ber. **29**, 1567 (1896).

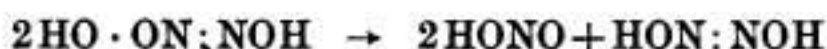
⁵⁾ Zorn, Ber. **11**, 1630 (1878).

⁶⁾ Hantzsch u. Kaufmann, Ann. **192**, 329 (1896).

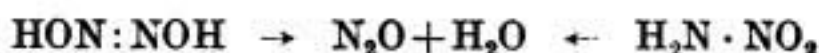
⁷⁾ W. Wislicenus, Ber. **26**, 771 (1893).

⁸⁾ Piloty, Ber. **29**, 1559 (1896).

⁹⁾ Angeli, Gazz. **26**, II, 17 (1896); weitere Literatur Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie I, 1, 330, Heidelberg 1907. Außerdem: Angeli, Über einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs (Sammlung Ahrens), Stuttgart 1908.



Thiele¹⁾ hat ein Isomeres der untersalpetrigen Säure entdeckt das nach seiner Entstehung als Amid der Salpetersäure $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NO}_2$, Nitramid, erscheint. Beide Isomeren zerfallen leicht in Stickoxydul und Wasser:



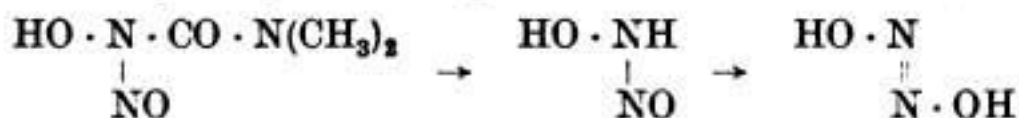
Die Isomerie dieser beiden Verbindungen ist mehrfach erörtert worden²⁾. Danach dürften die sehr unbeständigen Salze des Nitramids sich von einer tautomeren Azi-Form $\text{HN} \cdot \text{N} \cdot \text{OH}$ ableiten oder gleich den Hyponitriten die Strukturformel $\text{MeO} \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{O}(\text{Me}, \text{H})$ besitzen und danach beide Salzreihen stereoisomere anorganische Diazoverbindungen sein:



Allerdings sind die Isomerieverhältnisse noch nicht genügend aufgeklärt. Zu bedenken ist jedoch folgendes:

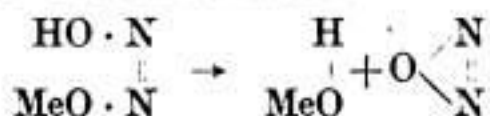
Die untersalpetrige Säure zeigt Analogien mit den Antidiazobenzolhydraten, das Nitramid Beziehungen zu den Syndiazokörpern.

Untersalpetrige Säure entsteht nämlich aus Nitrosomethoxyharnstoff durch Alkalien, wobei als Zwischenprodukt notwendigerweise Nitrosohydroxylamin angenommen werden muß³⁾:



Nitrosohydroxylamin ist also die tautomere Nebenform der untersalpetrigen Säure, genau wie Nitrosoaniline (primäre Nitrosamine) die Nebenformen der Antidiazobenzolhydrate sind.

Nitramid zerfällt andererseits nach Thiele durch Alkalien so äußerst leicht in Stickoxydul, daß man diese Reaktion in Beziehung zu dem spontanen Zerfall vieler Syndiazoverbindungen bringen, die Reaktion also so darstellen kann:



¹⁾ Thiele u. Lachmann, Ber. **27**, 1909 (1894); Ann. **288**, 273 (1895).

²⁾ Hantzsch, Ann. **292**, 340 (1896); **296**, 84, 111 (1897); Thiele, **296**, 100 (1897); Baur, Ann. **296**, 95 (1897); Hantzsch u. Sauer, Ann. **299**, 67 (1898).

³⁾ Hantzsch u. Sauer, Ann. **299**, 67 (1898).

Hiernach dürften sich die Salze und Ester der untersalpetrigen Säure vom Antidiazodihydrat, die Salze aus Nitramid vom Syndiazodihydrat ableiten. Diese Vorstellungen dürfen freilich nicht unverändert auf die beiden Wasserstoffverbindungen übertragen werden, seitdem die nächsten Verwandten des „Nitramids“, die primären Nitramine $R \cdot N_2O_2H$ als Pseudosäuren und damit als echte Nitrokörper $R \cdot NH \cdot NO_2$ erkannt worden sind, die sich erst bei der Salzbildung in Verbindungen vom Hydroxylytypus $R \cdot NNO \cdot OMe$ umlagern.

Zum Schluß sei darauf hingewiesen, daß man die Tetrazone $R_2N \cdot N : N \cdot NR_2$ als die alkylierten Amide der untersalpetrigen Säure ansehen kann, und daß sich das Stickoxydul $\begin{array}{c} N=N \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$ und die Stickstoffwasserstoffsäure $\begin{array}{c} N=N \\ \diagdown \quad \diagup \\ NH \end{array}$ formal auch als anorganische Diazoverbindungen betrachten lassen.

Sachregister.

- Abnorme Hydrolyse 50.
 Absorption der Diazoverbindungen 17, 19, 25, 62, 109.
 Acetylen 99, 113.
 Aliphatische Diazonium-Verbindungen (Nichtexistenz derselben) 18, 85, 93, 98.
 Antipyrin 85.
 Amido-triazol 92, 105.
 Amido-tetrazol 92.
 Arsenige Säure und Diazoverbindungen 38, 84.
 Asymmetrisches Stickstoffatom 36.
 Atomwanderung s. Umlagerung.
 Autooxydation 95, 103.
 Azibenzil (Diazo-desoxy-benzoin, Benzoyl-phenyl-diazomethan) 94, 96, 97, 111, 113.
 Azide (Derivate der Stickstoffwasserstoffsäure) 22, 65, 70, 89, 90, 109, 112, 113.
 Azide (Diazophenole) s. Chinondiazide.
 Azobenzol (vermeintl. Isomerie) 71.
 Azo-dicarbonsäure 17, 91, 92, 102.
 Azo-Farbstoffe 38, 71f.
 Azo-methan 91.
 Azo-tetrazol 92.
 Azo-triazol 92.
 Azo-Verbindungen der Fettreihe 90f., 102.
 Azo-Wasserstoff s. Diimid.

 Benzol-azo-äthan s. Phenyl-azo-äthan.
 Benzol-sulfinsäure-Additionsprodukte 29, 53, 63, 84.
 Benzoyl-azo-benzol 71.
 Benzyl-diazotat 86, 87.
 Bis-diazo-amino-Verbindungen 8, 65, 69.
 Bis-diazo-essigsäure 103, 104, 105.
 Bis-diazo-methan 105.

 Camphenon 97.
 Carbamid-imid-azid 85, 89.
 Chinon-diazide (Diazophenole) 18, 40, 54, 55, 57, 60f.
 Coffein 85.
 Cotarnin 41.
 Cuprosalze und Diazoverbindungen 66, 83.
 Cyclo-propan-derivate 100.

 Diazo-acetamid 103, 105.
 Diazo-aceton 110.
 Diazo-acetophenon 111.
 Diazo-äthan 110.
 Diazo-äthan-sulfosäure 18, 88.
 Diazo-äther 9, 34, 38, 57f., 75, 76.
 Diazo-amino-Verbindungen 8, 21, 25, 28, 64f., 78, 89, 90.
 Diazo-amino-phenole 65.
 Diazo-anhydride nach Bamberger (Diazoxyde) 56f.
 Diazo-anhydride nach Wolff 106, 107, 110, 111.
 Diazo-benzol nach Grieb 4, 57, 64.
 Diazo-benzol-imid 22, 65, 70, 89, 109, 112.
 Diazo-benzol-perbromid 22, 70.
 Diazo-benzolsäure 59.
 Diazo-benzol-sulfonate 6, 8, 10, 12, 28, 29, 32, 39, 41, 50, 55, 63, 79.
 Diazo-campher 111.
 Diazo-desoxy-benzoin s. Azibenzil.
 Diazo-essigester 18, 62, 93, 96, 98, 100, 103, 106, 111.
 Diazo-essigester und Alkalien 103f.
 Diazo-essigester und Wasserstoffion bzw. ionogen gebildeter Wasserstoff 98.
 Diazo-fluoren 96, 97, 102, 110.
 Diazo-guanidin 85, 89.
 Diazo-hydrazide 68.
 Diazo-indole 111.
 Diazo-isopropan 96, 110.
 Diazo-malonsäure-ester 96, 111.
 Diazo-methan 18, 57, 93, 95, 96, 99, 101, 110, 113.
 Diazo-methan als Methylierungsmittel 99, 101.

Diazo-methan-sulfosäure 96, 97.
 Diazonium-formel, Beweis derselben 22, 25, 26, 27.
 Diazonium-hydroxyd 18, 25, 33, 50, 51.
 Diazonium-ion 11, 12, 26, 48.
 Diazonium-Salze 4, 10f., 20—27, 76, 79f., 109.
 Diazonium-tri-haloide 22, 70.
 Diazo-oxyde s. Diazo-anhydride.
 Diazo-phenole s. Chinon-diazide.
 Diazo-propan 110.
 Diazo-propylen 110.
 Diazo-pyrrole 111.
 Diazo-sulfhydrate 63.
 Diazo-sulfide 40, 64f.
 Diazo-sulfone 63.
 Diazo-sulfonsäuren 18, 23, 63, 64, 88, 96, 97.
 Diazo-sulfonate s. Diazobenzol-sulfonate.
 Diazo-spaltung 78f., 97.
 Diazo-tetrazol 87.
 Diazo-thiosulfonate 28.
 Diazotierung 20f.
 Diazotierungsgeschwindigkeit 20.
 Diazoxy-amino-Verbindungen 68.
 Dihydro-tetrazine 105.
 Di-imid (Di-imin) 92, 114.
 Dimethyl-butadien 77.
 Dimethyl-triazen 90.
 Diphenyl-bildung 47.
 Diphenyl-bis-diazo-äthan 97, 111.
 Diphenyl-diazo-methan 96, 101, 102, 105, 110.
 Diphenylen-diazo-methan s. Diazo-fluoren.
 Diphenyl-keten 97, 113.
 Diphenyl-triketon 73.
 Ditetrazyl-triazen 90.
 Entdeckung der Diazoverbindungen 4, 20, 60, 64.
 Explosibilität und Konstitution 37, 52, 54, 57.
 Farbe der Diazoverbindungen 16, 52, 60, 96, 108.
 Feste Lösungen (festes Gleichgewicht) 51, 52, 79.
 Fluor-wasserstoff-derivate 22, 25, 68.
 Gattermannsche Reaktionen 85.

Hydrazen 102.
 Hydrazin-benzil 94.
 Hydrazin-carbonester 102, 108.
 Hydrazin 69, 92, 95, 104.
 Hydrazin-Verbindungen 94, 102, 107, 108.
 Indazol 40.
 Ionogen geb. Wasserstoff 98.
 Ionisations-Isomerie 14, 15, 48.
 Iso-bis-diazo-methan 105.
 Iso-diazo-essigester 104.
 Kalium-pyrosulfit (-metabisulfit) 21.
 Ketazine 96.
 Kohlenwasserstoffe aus Diazoverbindungen 47, 82, 97, 101.
 Kryptochemischer Polymorphismus 68, 72.
 Kupferpulver 79, 84.
 Kuppelung 38, 54, 58, 73, 74—78.
 Methyl-benzyl-triazen 90.
 Methyl-diazotate 19, 86.
 Methylierung mit Diazomethan 99, 101.
 Methyl-phenyl-acridol 41, 58.
 Methylphenyltriazen 90.
 Nitramid 115, 116.
 Nitramine 59, 86, 93, 115, 116.
 Nitrile aus Diazoverbindungen 83.
 Nitrobenzole aus Diazoverbindungen 84.
 Nitrohydroxylamin-säure 114.
 Nitrone 102.
 Nitrosamine, primäre 6, 8, 9, 17, 44, 55, 75, 88, 115.
 Nitroso-hydrazine 70, 86, 94.
 Nitroso-hydroxylamin 115.
 Nitroso-methyl-oxyharnstoff 115.
 Nitroso-methyl-urethan 57, 86, 93.
 Nitroso-phenyl-hydroxylamin 21, 43, 59.
 Nitroso-säure-anilide 43, 46, 47, 53, 57.
 Nitroxyl 43.
 Normale Diazolösung 48, 49, 51, 75.
 Oktazone 69.
 Organo-magnesium-Verbindungen 65, 89, 99, 108.
 Oxime (Analogie mit den Diazotaten) 7, 13, 15, 59.

Oxy-azo-benzole (Tautomerie derselben) 72f.

Oxy-triazole 95, 105.

Phenoläther aus Diazoverbindungen 82.

Phenyl-azo-äthan 16, 73, 91.

Phenyl-azo-methan 91.

Phenyl-benzoyl-diazo-methan s. Azibenzil.

Phenyl-di-imin 84.

Phenyl-diazid 57.

Phenyl-iso-cyanat 67, 84, 113, 116.

Phenyl-nitrosamin-kalium 6.

Phosphazine 107.

Pseudobasen 12, 41f., 48.

Pseudo-diazonium-Verbindungen 14, 15, 42, 48.

Pseudo-diazo-essigsäure 103, 104.

Pseudo-phenylessigester 100.

Pseudosalze 41, 42, 48, 49.

Pseudosäuren 45, 48, 51, 98, 116.

Pyrazole 99.

Pyrazoline 100.

Pyridin 85.

Sandmeyersche Reaktion 83f.

Schwefelwasserstoff und Diazoverbindungen 63, 105, 106, 111.

Stereoisomere Hydrazone 74, 94.

Stereoisomerie der Diazoverbindungen (Beweis derselben) 28—35, 59.

Stickstoffwasserstoffsäure 65, 109, 113, 116.

Strukturisomerie eines anorganischen Atomkomplexes 45.

Tetrazin 104.

Tetrazone 92, 94, 110, 116.

Thiazol 85.

Thio-diazo-äther 62.

Thio-diazole 64, 101, 105, 106.

Thio-phenole aus Diazoverbindungen 83.

Tolan 97, 111.

Triazene 84f., 90.

Triazole 103, 105, 113.

Umlagerung bei Diazoniumsalzen 24, 25.

Umlagerung bei Diazoamino-Verbindungen 25, 66, 68, 90.

Umlagerung bei Diazoniumhydroxyden 41f.

Umlagerung bei Diazo-hydraten 8, 9, 44f., 55, 88, 115.

Umlagerung bei primären Nitrosaminen 8, 9, 44f., 55, 88, 115.

Untersalpetrige Säure 17, 114f.

Uracil 85.

Xanthogensäureester 83.

Zerfallsgeschwindigkeit von Diazolösungen 81.

Zinnchlorür, Alkali und Diazoverbindungen 38, 84.

Zweiwertiger Kohlenstoff 57, 96, 97.

Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig.